STAATL. BIBLIOTHEK
REGENSBURG

Philos. 5017

(7

1
VIII 4.

VIII, 4c 239

Handbuch der angewandten Chemie

von

J. Dumas,

Mitglied der königl. franzöſ. Akademie der Wiſſenſchaften und der königl. Akademie der Medicin, Dekan der philoſophiſchen Fakultät, Profeſſor an der mediciniſchen Schule und an der Central=Gewerbſchule in Paris, Mitglied der königl. Geſellſchaft in London und der Akademie der Wiſſenſchaften in Stockholm, korreſpondirendem Mitglied der Akademieen in Berlin, Turin, St. Petersburg, Moskau, Kopenhagen, ꝛc.

Für

techniſche Chemiker, Künſtler, Fabrikanten und Gewerbtreibende überhaupt.

Aus dem Franzöſiſchen überſetzt und mit Zuſätzen und Anmerkungen verſehen

von

Dr. L. A. Buchner jun.

Siebenter Band.

Mit zwölf Kupfertafeln.

Nürnberg, 1846.

Bei Johann Leonhard Schrag.

329

VII u

STAATL.BIBLIOTHEK
REGENSBURG
1963/1240

Inhalt des ſiebenten Bandes.

Zehntes Buch.	Seite
I. Kapitel. Aetheriſche Oele und verwandte Stoffe	3
II. Kapitel. Kohlenwaſſerſtoffe	22
Terpenthinöl	22
Camphen	22
Camphylen	24
Tereben	25
Terebylen	30
Colophen	31
Citronenöl	35
Pomeranzenöl	37
Bergamottöl	38
Elemiöl	40
Pfefferöl	41
Cubebenöl	41
Wachholderöl	43
Anethen	45
Valeren	46
Cymen	47
III. Kapitel. Alkohole.	
Kartoffelfuſelöl	51
Amylen	53
Amylenhydrat oder Amylalkohol	53
Wirkung der Schwefelſäure auf Kartoffelfuſelöl	57
Wirkung der Alkalihydrate auf Kartoffelfuſelöl	67
Baldrianſäure	69
Baldrianſäure mit drei Atomen Waſſer	70
Baldrianſaure Salze	70
Chlorovaleriſinſäure	71
Chlorovaleroſinſäure	73

	Seite
Weintreſternöl	80
Aetheriſches Oel der Weine	84
Oenanthſäureäther	85
Oenanthſäure	86
Getreidefuſelöl	90
Aethal	92
Ceten	94
Cetenſchwefelſäure	95
Chlorwaſſerſtoff = Ceten	96
Aethalſäure	97
Cetin	99
Meſitalkohol (Aceton)	100
Meſitylen	103
Meſitäther. Meſityloxyd	104
Meſitylchlorid = Aether	105
Meſityljodid = Aether	106
Verbindungen des Meſitäthers mit Sauerſtoffſäuren	108
Meſitylüberſchwefelſaure Salze	108
Meſitylſchwefelſaure Salze	109
Meſitylunterphosphorige Säure	109
Meſitylphosphorſäure	110
Chloromeſitylen	111
Jodomeſitylen	111
Bromomeſitylen	112
Wirkung der Salpeterſäure auf Meſitalkohol	112
Meſitchloral	115
Meſityloxyd = Platinchlorür (Acechlorplatin)	115
Phenalkohol	119
Verbindungen des Phenalkohols mit den Baſen	122
Phenſchwefelſäure	122
Chlorphenisſäure	123
Chlorphenesſäure	125
Bromphenisſäure	125
Nitrophenesſäure	126
Nitrophenisſäure (Pikrinſäure)	128
IV. Kapitel. Aldehyde.	
Römiſch = Kümmelöl	135

	Seite
Cuminol	136
Cuminſäure	139
Cuminſäureäther	143
Cuminolkalium	144
Chlorcuminol	145
Cumen	146
Cumenſchwefelſäure	147
Zimmtöl	148
Wirkung des Chlors auf Zimmtöl	152
Zimmtſäure	155
Cinnamen	158
Zimmtſalpeterſäure	160
Zimmtſchwefelſäure	162
Cinnameïn	164
Peruvin	165
Coumarin	165
Coumarinſäure	168
Nitrocoumarin	169
Wirkung des Antimonſuperchlorids auf Coumarin	170
Anhang zu den Benzoylverbindungen	171
Wirkung des Ammoniaks auf Benzoylwaſſerſtoff	171
Wirkung des Schwefelwaſſerſtoff-Ammoniaks auf Bittermandelöl	174
Wirkung der Schwefelſäure auf Bittermandelöl	177
Formobenzoylſäure (Mandelſäure)	178
Benzoëſchwefelſäure	179
Benzoëſalpeterſäure	180
Brombenzoëſäure	185
Anhang zum Benzoïn	186
Salicin	190
Wirkung des Chlors auf Salicin	195
Salicyl	197
Salicylwaſſerſtoff	198
Salicylmetalle	203
Salicylſäure	206
Chlorſalicyl	210
Bromſalicyl	212

	Seite
Salhydramid. Salicylimid	212
Chloroſamid	214
Bromoſamid	216
Spiräaöl	216
Aetheriſches Oel von Gaultheria procumbens	217
Indigſäure	220
Populin	224
Phlorhizin	225
Phloretin	230
Phlorhizeïn	232

V. Kapitel. Campher.

Gewöhnlicher Campher	236
Campherſäure	244
Campherweinſäure	247
Campherſäureäther	248
Chlorhaltiger Campherſäureäther	249
Campherſchwefelſäure	250
Campholſäure	251
Campholen	253
Campholon	253
Camphogen	253
Camphenſchwefelſäure	254
Campheröl	256
Borneocampher	257
Feſtes Pfeffermünzöl	359
Menthen	261
Cedernöl	264
Cedren	265
Helenin	267
Helenen	269
Anisöl	270
Anisoïn	273
Wirkung der Salpeterſäure auf Anisöl	274
Anisſalpeterſäure	278
Nelkenöl	280
Verſchiedene ätheriſche Oele	284
Aetheriſche Oele der Cruciferen und Alliaceen	316

Seite
Aetheriſches Oel des ſchwarzen Senfs . . . 317
Aetheriſches Knoblauchöl 334
VI. Kapitel. Cadets rauchende Flüſſigkeit und daraus entſtehende Produkte, oder Kakodylreihe . 342
Kakodyl 344
VII. Kapitel. Harze 375
Erſte Gruppe. Harze, welche bei der Deſtillation mit Waſſer ein flüchtiges Oel geben und als Rückſtand ein oder mehrere ſaure Harze hinterlaſſen . . . 381
Zweite Gruppe. Harze, welche außer einem flüchtigen Oel und einem ſauren Harze ein neutrales kryſtalliſirbares Harz liefern 390
Dritte Gruppe. Harze, welche kein flüchtiges Oel enthalten 394
Vierte Gruppe. Harze, welche in Waſſer lösliche Produkte enthalten, oder Gummiharze der Pharmakopöen . 406
Fünfte Gruppe. Balſame 432
VIII. Kapitel. Firniſſe 462
Erſte Gruppe. Trocknende Weingeiſtfirniſſe . . 469
Zweite Gruppe. Weingeiſtfirniſſe, welche weniger leicht trocknen als die vorhergehenden, und einen minder ſtarken Geruch haben 471
Dritte Gruppe. Terpenthinölfirniſſe . . . 478
Vierte Gruppe. Copalfirniſſe 482
Fünfte Gruppe. Mit fetten Oelen bereitete Firniſſe . 484
Verſchiedene Firniſſe 487
IX. Kapitel. Wachsleinwand 489
X. Kapitel. Asphalt. Bergtheer. Erdharzkitt . . 495
Natürliches Erdharz 495
Bitumnöſer Schiefer. Schieferöl. Schiefergas . . 509
Elaſtiſches Erdharz 516
Scheererit 517
Ozokerit 519
Hatchettin 521
Middletonit 521
XI. Kapitel. Vom Kautſchuck und ſeinen Anwendungen 526

Seite

XII. Kapitel. Gewinnung des Terpenthins, Fabrikation des Colophoniums, Terpenthinöles und daran ſich reihender Produkte . . . 542
Harzöle 550
Harzgas 555
Waſſerdichter Anſtrich 557

XIII. Kapitel. Neutrale thieriſche Stoffe . . 560
Proteïn 562
Fibrin 566
Albumin 580
Caſeïn 590
Vitellin 598
Glutin 599
Gliadin 599
Amandin 601
Legumin 604
Protid. Erythroprotid. Leucin 606

XIV. Kapitel. Gallertartige Stoffe . . . 612
Chondrin 613
Leim 617
Leimzucker 626
Leimzuckerſalpeterſäure 628

XV. Kapitel. Bereitung des Leims, der Knochengallerte und Knochenkohle 630

XVI. Kapitel. Gerberei. Verſchiedene Zubereitungen der Häute zu Leder 664
1° Gerben der Kuh-, Kalbs-, Pferde- ꝛc. Häute zur Bereitung des Oberleders 671
2° Gerben des Sohlleders 677
Zurichten des Oberleders 695
Juften 701
Ungariſches Leder 703
Weißgerberei 705
Sämiſchgerberei 707
Bereitung des Saffians 708

XVII. Kapitel. Bereitung der Ammoniakſalze . . 716

Seite.

XVIII. Kapitel. Verbindungen des Cyans und damit iſomerer Stoffe 731

Cyanreihe. Cyan 734

Paracyan 736

Cyanwaſſerſtoffſäure 738

Cyanchlorid 739

Cyanbromid 741

Cyanjodid 742

Cyanſulfid 743

Cyanſäure 743

Cyanſaure Salze 746

Cyanmetalle, ... 748

Fulminogen-Reihe 768

Knallſäure 769

Platinknallſäure 770

Kaliumplatinfulminür 771

Queckſilberplatinfulminür 771

Pruſſianogen-Reihe 772

Pruſſianchlorid 773

Pruſſianſäure (Cyanurſäure) 775

Pruſſianſaure Verbindungen 778

Cyanilſäure 781

Cyamelid 782

Melam 783

Melamin 784

Ammelin 786

Ammelid 787

Pruſſianwaſſerſtoffſäure 788

Pruſſianüre 788

Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure 789

Theorieen über die Conſtitution der Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure und der Pruſſianüre 792

Pruſſianoferrüre 795

Kaliumpruſſianoferrür 797

Ammoniumpruſſianoferrür, ꝛc. 804

Pruſſianoferrüre mit drei verſchiedenen Metallen . . . 808

Pruſſianoferride 810

Anderthalbpruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure 812

Kaliumpruſſianoferrid, ꝛc. 812

Kaliumpruſſianoplatinid 816

Pruſſianiridkalium 818

Pruſſianokobaltide 819

Pruſſianochromide 820

Kaliumpruſſianomanganid 821

		Seite
	Berlinerblau	822
	Baſiſches Berlinerblau	824
	Lösliches Berlinerblau und daraus entſtehende unlösliche Produkte	825
	Berlinerblau aus rothem Pruſſianeiſenkalium und Eiſenoxydulſalzen (Turnbulls Blau)	827
	Fabrikation des Blutlaugenſalzes	828
	Fabrikation des Berlinerblaus	834
	Schwefelcyan	837
	Metaſchwefelcyan	838
	Schwefelcyanſäure	840
	Schwefelcyanüre	844
	Ueberſchwefelcyanſäure	853
	Verſchiedene ſchwefelhaltige Cyanverbindungen	856
	Unterſchwefelcyan	858
	Schwefelhaltige Cyanverbindungen von Zeiſe	858
	Mellon	860
XIX.	Kapitel. Harnſäure und daraus entſtehende Verbindungen	866
	Harnſäure	869
	Allantoïn	879
	Allanturſäure	880
	Alloxan	881
	Alloxanſäure	885
	Mesoxalſäure	888
	Mykomelinſäure	889
	Parabanſäure	890
	Oxalurſäure	890
	Thionurſäure	891
	Uramil	893
	Uramilſäure	893
	Alloxantin	894
	Dialurſäure	899
	Murexid	899
	Murexan	906
	Hydurilſäure	908
	Xanthicoxyd	910
	Guanin	911
	Cyſticoxyd	913
	Roſige Säure	914
	Harnſtoff	915

Handbuch der angewandten Chemie.

Siebenter Band.

Handbuch
der
angewandten Chemie.

Zehntes Buch.

Kapitel I.

Aetheriſche Oele und verwandte Stoffe.

3821. **Aetheriſche Oele, flüchtige Oele, Olea aetherea, huiles essentielles, huiles volatiles** werden gewiſſe ölartige, ſehr flüſſige, flüchtige, ſcharfe und im allgemeinen giftige Produkte genannt, welche in allen aromatiſchen Pflanzen vorkommen und, indem ſie ſich verflüchtigen, dieſen den Geruch, welchen ſie verbreiten, mittheilen. Man kann ſie in allen Pflanzentheilen finden; am häufigſten aber kommt das ätheriſche Oel in der Blüthe, Frucht oder im Blatte, ſelten im Stengel oder in der Wurzel vor.

Gewöhnlich enthalten, wie wir es z. B. am Pomeranzenbaum wahrnehmen, die verſchiedenen Theile derſelben Pflanze verſchiedene Oele; ſo iſt das Oel, welches man aus den Pomeranzenblüthen gewinnt, nicht das nämliche, welches die Blätter liefern, und dieſes unterſcheidet ſich wieder von dem Oele, welches in der Fruchtſchale vorkommt. Ferners iſt es beinahe immer der Fall, daß, wenn man einen Theil der Pflanze, z. B. die Frucht, der Deſtillation unterwirft, die verſchiedenen Theile davon wieder verſchiedene Oele liefern, welche zuſammen das käufliche Oel darſtellen.

In mehreren Pflanzen iſt das flüchtige Oel in beſonderen Gefäßen enthalten, wo man es in Form von Tröpfchen, die

in einem wäſſerigen Safte ſchwimmen, ſehen kann. Oft iſt es in damit angefüllten Bläschen eingeſchloſſen, wie dieß beim weißen Diptam der Fall iſt. Biot hat beobachtet, daß der Stengel in der Nähe der Blüthen mit Drüſen beſetzt iſt, beſtehend aus Bläschen voll Oel, welches ſich bei Annäherung eines brennenden Körpers plötzlich entzündet. Wenn das Oel auf ſolche Weiſe in Zellen oder Gefäßen eingeſchloſſen iſt, ſo kann man dieſe Pflanzen trocknen, ohne daß das Oel ſich verflüchtiget, und dieſelben ſogar ganze Jahre lang aufbewahren.

In andern Fällen, und beſonders in den Blüthen, bildet es ſich beſtändig auf der Oberfläche des Organs ſelbſt, und verflüchtiget ſich im Augenblick ſeiner Bildung. Man hat über dieſen Gegenſtand eine intereſſante Frage erörtert, nämlich ob der Geruch der Blüthe vom Dampf des ätheriſchen Oeles ſelbſt herrühre, oder ob er von der Bildung einer oxydirten Verbindung verurſacht werde, die aus dem Oele durch Vertheilung in der Luft entſtehen würde. Es iſt klar, daß beide Fälle auch zugleich ſtattfinden können.

Die flüchtigen Oele kommen in den verſchiedenen Pflanzentheilen nicht immer ganz gebildet vor; manchmal entſtehen ſie durch eine Reaction, welche unter dem Einfluſſe des Waſſers und eines Fermentes mit Hülfe einer gehörigen Temperatur und der Luft bewirkt wird; auf dieſe Weiſe bilden ſich die ätheriſchen Oele der bitteren Mandeln, der Spiraea Ulmaria, des Senfes, ꝛc. Wir wollen die Bildung dieſer Oele ausführlich beſprechen, wenn wir von jedem derſelben im Einzelnen handeln werden.

Uebrigens führt uns die Bildung dieſer Oele durch die Gährung, diejenige des Oeles der Spiraea Ulmaria durch Einwirkung oxydirender Agentien auf Salicin, auf die Spur, den Urſprung der ſchweren ätheriſchen Oele zu entdecken.

Man kann die ätheriſchen Oele aus den Pflanzentheilen, worin ſie ganz gebildet enthalten ſind, gewinnen entweder durch Auspreſſen, welches Verfahren beinahe nur bei den Schalen, welche den fleiſchigen Theil einiger Früchte einhüllen, anwendbar iſt, oder durch Deſtillation, welcher letzteren Methode man ſich faſt immer bedient. Man bringt zu dieſem Zwecke die Pflanze in einen Deſtillirapparat, und gießt ſo viel Waſſer

darauf, damit ſie vollkommen damit umgeben ſey; hierauf deſtillirt man, wobei der mit den Waſſerdämpfen mit fortgeriſſene Oeldampf ſich mit jenen in der Vorlage verdichtet.

Beinahe alle in der Medicin angewandten ätheriſchen Oele werden aus den getrockneten Pflanzen durch Deſtillation erhalten; andere, wie das Roſen- und Pomeranzenblüthenöl bereitet man aus den friſchen oder eingeſalzenen Blumen.

3822. Die ätheriſchen Oele ſind beinahe alle weniger flüchtig als Waſſer; allein dieſes reißt beim Verdampfen das Oel mit ſich, und wenn der aus Oel und Waſſer beſtehende Dampf ſich in der Vorlage verdichtet, ſo findet man das Oel entweder auf der Oberfläche des deſtillirten Waſſers, oder am Boden des Gefäßes, je nachdem es leichter oder ſchwerer als Waſſer iſt. Bei einigen Oelen iſt der Kochpunkt ziemlich hoch und folglich die Tenſion bei 100° ſehr ſchwach. Es iſt, um ihre Deſtillation zu erleichtern, ſeit langer Zeit gebräuchlich, zum Waſſer Kochſalz zu ſetzen, deſſen geſättigte Auflöſung erſt bei 109° kocht, und es gelingt mit Hülfe dieſer höheren Temperatur gewöhnlich, die Deſtillation zu erleichtern und eine größere Menge Oeles zu erhalten. Indeſſen wird man weiter unten ſehen, daß dieſes Verfahren nicht immer ein erwünſchtes Reſultat giebt.

Die zu dieſer Deſtillation angewandte Blaſe beſteht aus drei Stücken, welche einer mit Vorlage verſehenen Retorte entſprechen. Das erſtere iſt ein cylindriſcher, kupferner, verzinnter Keſſel, der an ſeinem oberen Theil eine Ausbauchung hat, womit er im Ofen ſitzt; es iſt dies die eigentliche, den Retortenbauch vorſtellende Blaſe. Das zweite Stück, welches in das vorhergehende eingefügt wird, iſt von Zinn; es hat die Form einer abgeplatteten Kuppel und entſpricht der Retortenwölbung. An einer ſeiner Seiten iſt ein weites zinnernes Rohr angelöthet, welches den Retortenhals darſtellt. Es iſt von oben nach unten leicht geneigt und an ſeinem Ende umgebogen; dieß iſt der Helm. Das dritte Stück, wegen ſeiner Geſtalt die Schlange genannt, beſteht aus einer cylindriſchen, zinnernen, ſpiralförmig gebogenen Röhre, welche ſich in der Mitte des Kühlfaſſes befindet, worin das Waſſer beſtändig erneuert wird.

Gegenwärtig macht man die Blaſe ſehr weit, durch welche Einrichtung ſie mehr Erwärmungsoberfläche bekommt, und folglich die Flüſſigkeit leichter ſich erwärmt und verdampft. Der oberſte Theil des Helmes hat an vielen ſolchen Apparaten eine Oeffnung, die während der Dauer der Deſtillation verſchloſſen bleibt, und deren man ſich bedient, um von Neuem Flüſſigkeit in die Blaſe zu gießen, ohne deßhalb den Helm herabnehmen zu müſſen.

Man giebt der Kühlröhre die Form einer Spirale, um dem Dampf eine größere Abkühlungsoberfläche darzubieten. Das die Schlange umgebende, zum Abkühlen beſtimmte Waſſer erwärmt ſich nach und nach und würde zuletzt die Verdichtung der Dämpfe verhindern, wenn man nicht für ſeine Erneuerung ſorgen würde. Zu dieſem Zweck gebraucht man eine Röhre, deren oberes, in einen Trichter auslaufendes Ende ſich etwas über das Kühlfaß erhebt, und welche mit ihrem anderen Ende beinahe bis auf den Boden des Faſſes geht. Man leitet auf dieſe Art auf den Boden des Kühlgefäßes beſtändig einen Strom kalten Waſſers, während das überſchüſſige Waſſer durch ein am oberen Theile des die Schlange umgebenden Cylinders angebrachtes Rohr abfließt.

3823. Setzt man zu den der Deſtillation unterworfenen Pflanzen einen Ueberſchuß von Waſſer, ſo erhält man kein Oel, weil dieſes bis auf einen gewiſſen Grad in Waſſer auflöslich iſt; die verdichtete Flüſſigkeit iſt dann nur eine bloße Auflöſung ohne Oelüberſchuß, d. h. ein deſtillirtes Waſſer im pharmaceutiſchen Ausdruck. Wendet man hingegen zu wenig Waſſer an, ſo kann ſich die Pflanze am Boden des Gefäßes anlegen, ſich durch die Einwirkung der Wärme theilweiſe verändern und eine Flüſſigkeit geben, welche empyreumatiſche Produkte von mehr oder minder unangenehmem Geruch und Geſchmack enthält.

Soubeiran, dem man ausgezeichnete Beobachtungen über die Bereitung der ätheriſchen Oele verdankt, hat in der Centralapotheke in Paris einen Apparat aufſtellen laſſen, in welchem man dieſe Deſtillationen mittelſt Dampf vornehmen kann, und der außerdem den doppelten Vortheil vereiniget,

gute Produkte zu liefern und ſich beinahe ohne Koſten an einer gewöhnlichen Deſtillirblaſe anbringen zu laſſen.

In die Blaſe wird ein Waſſerbad eingeſetzt, welches jenem ähnlich iſt, das zur Deſtillation weingeiſtiger Flüſſigkeiten dient. Es iſt vorzuziehen, dasſelbe von Kupfer verfertigen zu laſſen, weil dieſes Metall weniger dick zu ſeyn braucht und dann die Wärme ſchneller fortpflanzt. Durch den Theil des Waſſerbades, der ſich über die Blaſe erhebt, geht eine umgebogene kupferne Röhre. Das äußere Knie paßt an ein kurzes Rohr der Blaſe. Der innere Theil der Röhre ſteigt längs den inneren Wänden des Waſſerbades herunter, krümmt ſich zurück und öffnet ſich in der Mitte ſeines Bodens. Dieſe Röhre iſt beſtimmt, den Dampf, der ſich durchs Kochen des in der Blaſe enthaltenen Waſſers bildet, auf die zu deſtillirende Pflanze zu leiten. Es iſt bequem, an der Blaſe noch ein zweites kurzes Rohr anzubringen, welches mit einem Kork verſchloſſen bleibt, und durch welches man nach Bedürfniß eine neue Menge Waſſers hinzugießen kann.

Die Pflanzen, welche man deſtilliren will, werden ins Waſſerbad gethan; damit ſie aber gleichmäßig vom Dampf durchdrungen werden, und kein Theil der Einwirkung deſſelben entgehen könne, ruhen ſie auf einem durchlöcherten Diaphragma, welches von drei oder vier Füßen getragen und über der Oeffnung der Dampfröhre gehalten wird. Dieſe Scheidewand iſt an den Seiten mit zwei Kupferblechen verſehen, welche als Griff dienen, und mittelſt welcher man ſie leicht einſetzen und mit allen Pflanzen herausnehmen kann, wenn die Deſtillation beendiget iſt.

Iſt der Apparat auf dieſe Weiſe hergerichtet, ſo bedeckt man das Waſſerbad mit ſeinem Helme, den man an die Schlange anfügt, und ſchreitet zur Deſtillation. Bei dieſer Einrichtung kann kein Theil der Pflanzen anbrennen, da ſie niemals einer über 100° gehenden Temperatur ausgeſetzt werden.

Obwohl der Apparat geſchloſſen und mit keinem Anzeiger verſehen iſt, ſo iſt es doch nicht ſchwer zu erkennen, ob die Blaſe immer die gehörige Waſſermenge enthalte; denn man braucht nur vor Beginn der Operation eine größere Menge

Waſſers hineinzuthun, als diejenige iſt, die als Produkt aufgeſammelt werden ſoll *).

3824. Die Deſtillation mittelſt Dampf iſt nach Soubeiran für folgende Pflanzen vorzuziehen:

Baccae Juniperi	Herba Cerefolii
Flores Aurantiorum	„ Enulae
„ Cyani	„ Foeniculi
„ Lavandulae	„ Glechomae heder.
„ Meliloti	„ Hyssopi
„ Rosarum	„ Melissae
„ Sambuci	„ Salviae
„ Tiliae	„ et flores Tanaceti
Herba Absinthii	„ Thymi
„ Artemisiae	Radix Valerianae
„ Boraginis	Semen Anisi
„ Cardui bened.	„ Foeniculi.

Die Deſtillation bei unmittelbarem Eintauchen des Pflanzenſtoffes in das Waſſer gelingt hingegen beſſer mit folgenden Stoffen:

Amygdalae amarae	Herba Nasturtii
Herba Cochleariae	Radix Armoraciae
„ Lactucae	Semen Sinapis

Die Dampfdeſtillation iſt beſonders vortheilhaft bei ſolchen Pflanzen, welche einen feinen und angenehmen Geruch beſitzen. Die Produkte können ſogleich angewendet werden, weil das auf dieſe Weiſe erhaltene deſtillirte Waſſer ſchon unmittelbar nach der Bereitung nicht dieſen empyreumatiſchen Geſchmack hat, welchen die mit größter Sorgfalt aber über freiem Feuer deſtillirten Wäſſer lange Zeit behalten.

Die in den Pflanzen enthaltenen ätheriſchen Oele gehen bei der Deſtillation ſchwieriger über, als man ihrer Flüchtigkeit wegen glauben möchte. Sie ſind oft mit andern Stoffen vereiniget, welche ihre Tenſion aufheben, wie z. B. mit einer

*) Die Idee zur Conſtruction des oben beſchriebenen Apparates zur Deſtillation ätheriſcher Oele und deſtillirter Wäſſer mittelſt Dampf hat Soubeiran den in Deutſchland ſehr häufig angewendeten und vielfach modificirten ſogenannten pharmaceutiſchen Dampfapparaten entnommen. Der Ueberſ.

Art fetten Oeles in den Samen der Doldengewächſe, mit einer Art Harz in den Gewürznelken, mit Wachs in vielen anderen Subſtanzen.

3825. Alle Jahreszeiten ſind zum Einſammeln der zur Bereitung der ätheriſchen Oele beſtimmten Pflanzen gleichfalls nicht geeignet. Man muß ſich bei dieſer Wahl von der Natur und den Verrichtungen des Organs, welches ätheriſches Oel enthält, Rechenſchaft geben. Die Myrthenblätter geben mehr Oel, wenn man ſie vor der Blüthezeit ſammelt. Die Labiaten hingegen ſammelt man am Beſten zur Zeit, wo die Blüthen aufbrechen; nach dem Verblühen geben dieſe Pflanzen zwar ein reichlicheres, aber weniger feinriechendes Produkt. Eine Menge von Beobachtungen beweist übrigens, daß man in verſchiedenen Klimaten aus der nämlichen Pflanze eine ganz verſchiedene Menge Oel erhält, und daß die Natur des Oeles ſogar eine andere iſt. So hat Proust die Gegenwart des Camphers in den Oelen der im Königreiche Murcia geſammelten Labiaten nachgewieſen, während jene der in Frankreich wachſenden Labiaten keine merkliche Menge davon liefern.

Die Rolle der ätheriſchen Oele in der Vegetation iſt ſo ſchlecht gekannt, daß man daraus keinen Schluß auf den Zeitpunkt machen kann, wo ſie am reichlichſten in den ſie liefernden Pflanzen enthalten ſind. Dieſe Oele ſtellen wirkliche Sekretionen dar; ſie treten reichlicher auf, wenn die Vegetation durch ein lebhaftes Licht und eine erhöhte Temperatur begünſtiget wird. Außerdem ſcheint es, daß bei Annäherung der Reife des Samens dieſe Oele in größerer Menge ſich bilden.

Sie kommen ferners vorzüglich in den Rinden, Blättern, Kelch- und Blumenblättern, Samengehäuſen, Fruchtſchalen, d. h. im Allgemeinen in den äußeren Pflanzentheilen vor. Die Hölzer und Wurzeln liefern auch davon, aber in der Regel weniger.

Die mit flüchtigem Oele angefüllten Zellen ſind in den Blättern, welche ſie enthalten, mit bloßem Auge zu erkennen, denn ſie beſitzen eine ſolche Durchſichtigkeit, daß man glauben könnte, daß das Blatt durchlöchert ſey, wie dieß der Fall beim Johanniskraut (Hypericum perforatum) iſt.

Die Erfahrung kann alſo nur allein lehren, welcher der geeignete Zeitpunkt zum Einſammeln und zur Deſtillation einer gegebenen Pflanze ſey.

3826. Die flüchtigen Oele ſind bald leichter, bald ſchwerer als Waſſer. Man beobachtet, daß ihre Flüchtigkeit im umgekehrten Verhältniſſe zu ihrer Dichtheit ſteht, ſo daß die dichteſten die am wenigſten flüchtigen ſind.

Die ſchweren ätheriſchen Oele rühren offenbar von Zerſetzungen her, durch welche gewiſſe Körper, wie das Amygdalin und Salicin in ölige Produkte und in ſehr ſauerſtoffreiche Säuren, wie Ameiſenſäure, zerfallen. Man kann auch, wenn dieſe Oele ſchon ganz gebildet vorkommen, wie dieß der Fall mit dem Zimmtöl und Saſſafrasöl iſt, ſchlieſſen, daß ihre Entſtehung mit einer derartigen Reaction, welche in der Pflanze vor ſich gegangen iſt, zuſammenhängt.

Die ſchweren oder ſauerſtoffhaltigen ätheriſchen Oele ſind beinahe immer von leichten ätheriſchen Oelen begleitet, welche ſogar im Allgemeinen iſomeriſche Modificationen eines dem Terpenthinöle analogen Kohlenwaſſerſtoffs ſind und wie dieſes $C_{40}\ H_{32}$ zur Formel haben. Es wäre ſehr wichtig, den Urſprung dieſer Oele nachzuweiſen.

Die Chemiker kennen aber ſchon mehrere Methoden, mit welchen man aus gewißen organiſchen Subſtanzen Kohlenwaſſerſtoffe bekommen kann.

So kann man irgend einem Alkohol allen Sauerſtoff im Zuſtand von Waſſer entziehen und folglich einen Kohlenwaſſerſtoff daraus erhalten, welcher in Beziehung zum Kohlenſtoff weniger Waſſerſtoff als der Alkohol ſelbſt enthält. Das Kartoffelfuſelöl $C_{20}\ H_{24}\ O_2$ giebt alſo, indem es $H_4\ O_2$ verliert, einen Kohlenwaſſerſtoff

$$C_{20}\ H_{20}.$$

Anderſeits weiß man, daß, wenn eine Säure der Einwirkung einer alkaliſchen Baſis und der Wärme ausgeſetzt wird, man ihr allen ihren Sauerſtoff im Zuſtand von Kohlenſäure entziehen und ſo einen Kohlenwaſſerſtoff daraus bekommen kann, der in Beziehung zum Kohlenſtoff mehr Waſſerſtoff enthalten wird, als in der Säure ſelbſt vorhanden war.

Die Benzoëſäure giebt bei dieſer Zerſetzung, indem ſie $C_4\ O_4$

verliert, wirklich einen Kohlenwaſſerſtoff, nämlich das Benzin, welches C_{24} H_{12} zur Formel hat.

Ohne Zweifel können ſolche Wirkungen zu gleicher Zeit oder allmählich an demſelben Stoff hervorgebracht werden. So giebt der Zucker, indem er Kohlenſäure verliert, Alkohol, welcher ſeinerſeits Waſſer verliert und ölbildendes Gas liefert.

Wenn man ſich außerdem von den Umſtänden Rechenſchaft giebt, unter welchen eine vegetabiliſche Subſtanz bei Gegenwart von entſtehendem Waſſerſtoff ihren Sauerſtoff verlieren kann; von jenen, wo im Gegentheil ein Kohlenwaſſerſtoff einen Theil ſeines Waſſerſtoffs durch eine gradweiſe Verbrennung verlieren kann, ſo wird man leicht begreifen, welcher außerordentlichen Veränderungen die natürlichen Kohlenwaſſerſtoffe fähig ſind.

Aus dem Vorhergehenden erſieht man, daß wenn der Kohlenwaſſerſtoff C_{40} H_{32} nach Art des ölbildenden Gaſes gebildet worden iſt, er von einem Alkohol C_{40} H_{36} O_2 abſtammt, und dieſer von einem Zucker, welcher C_{44} H_{36} O_6 enthalten würde.

Wenn hingegen dieſer Kohlenwaſſerſtoff von der Zerſetzung einer Säure nach Art des Benzins herſtammt, ſo müßte dieſe aus C_{44} H_{32} O_4 beſtehen.

Wie dem auch ſey, eines der zuerſt zu löſenden Probleme bei den Unterſuchungen, deren Gegenſtand die Bildung der ätheriſchen Oele ſeyn ſoll, iſt der Urſprung des Kohlenwaſſerſtoffs, der ſich in den Pflanzen ſo allgemein verbreitet findet. Dieſe Bildung kann eine direkte ſeyn, d. h. ſie kann durch Zerſetzung der Kohlenſäure und des Waſſers, welche in den Blättern ſtatt findet, unter Einfluß des Sonnenlichtes geſchehen. Sie kann ſekundär ſeyn und durch Gährungen hervorgebracht werden, welche Reactionen bewirken, die den von uns eben angegebenen analog ſind. Die Löſung dieſer Fragen iſt für die Pflanzenphyſiologie und organiſche Chemie von großem Intereſſe.

Die ſauerſtoffhaltigen ätheriſchen Oele ſind weniger flüchtig als die übrigen. Von den zu den iſomeriſchen Kohlenwaſſerſtoffen gehörigen ſind diejenigen am wenigſten flüchtig, deren Molekul am ſchwerſten iſt. Anderſeits ſind von den Kohlenwaſſerſtoffen von verſchiedener Zuſammenſetzung jene die

flüchtigſten, die, wie leicht vorherzuſehen war, am meiſten Waſſerſtoff enthalten.

Der Kochpunkt der flüchtigen Oele wechſelt zwiſchen 130 oder 140° bis ungefähr 200°.

Dieſe Unterſchiede in der Flüchtigkeit und Dichtheit der Oele machen Abänderungen in der Deſtillationsweiſe und in der Natur der Vorlage erforderlich.

Für die leichten flüchtigen Oele bedient man ſich als Vorlage einer Art koniſchen, am Boden weiten, am oberen Theil engen Flaſche, welche mit einer Tubulatur verſehen iſt, die unmittelbar über dem Boden ſich befindet, aber nicht bis zur Höhe des Halſes emporgeht. Es iſt dieß eine Art Kanne. Das Oel und das Waſſer ſammeln ſich in der Vorlage, das Oel ſchwimmt über dem Waſſer und begiebt ſich in den engen Theil des Apparates, während das Waſſer ſich am unteren, breiteren Theil anſammelt. Sobald als das Oel ſich im Niveau des oberen Schenkels der gekrümmten Röhre befindet, läuft das Waſſer, in dem Maße als es anlangt, durch den Schnabel dieſer Röhre ab. Auf dieſe Weiſe ſammelt ſich das Oel beſtändig in der Vorlage, während das Waſſer fortwährend durch den Schnabel abfließt. Dieſe Vorlage führt den Namen Florentiner Flaſche.

Amblard wendet eine, einen halben Zoll weite und an einem Ende ausgezogene Glasröhre an, welche er mittelſt eines Korkes in den Hals der Florentiner Flaſche ſteckt. Das weitere Ende dieſer Röhre ragt aus dem Halſe der Flaſche hervor, während ihr ausgezogenes Ende faſt auf den Boden des Gefäßes reicht. In dieſe Röhre läßt man nun das Deſtillat laufen. Das flüchtige Oel bleibt darin, während das Waſſer aus ihrer unteren Oeffnung in die Florentiner Vorlage abfließt. Wenn die Operation beendiget iſt, verſchließt man die Röhre oben mit dem Finger und nimmt ſie heraus; ſie ſtellt dann eine wirkliche Pipette dar und geſtattet, das ätheriſche Oel bis auf den letzten Tropfen zu ſammeln.

In Beziehung auf den Ertrag iſt es vortheilhaft, ſich bei der Deſtillation eines Waſſers zu bedienen, welches bei einer früheren Operation ſchon mit Oel ſich geſättiget hat; allein in Beziehung auf Qualität verliert man dabei, denn die Oele

haben einen viel angenehmeren Geruch wenn ſie ohne Zuſatz von altem Waſſer bereitet werden.

Für die bei gewöhnlicher Temperatur feſten ätheriſchen Oele, wie für Roſenöl, Aniſöl, ꝛc. muß man das Kühlrohr während der Deſtillation lauwarm erhalten, damit ſie nicht an der innern Oberfläche des Kühlrohrs hängen bleiben, was der Fall wäre, wenn man ſie feſt werden ließe.

Die ſchweren ätheriſchen Oele werden gleichfalls in der Florentiner Flaſche aufgefangen; allein anſtatt auf der Oberfläche der Flüſſigkeit zu ſchwimmen, präcipitiren ſie ſich auf den Boden des Gefäßes, während das mit Oel geſättigte Waſſer beſtändig durch den Schnabel des Recipienten abfließt.

Wenn man das Deſtillat in verſchiedenen Portionen auffängt, ſo beobachtet man ebenſo wie bei den leichten Oelen, daß bei jeder Deſtillation das zuerſt übergehende Oel den feinſten Geruch beſitzt.

Da der Kochpunkt dieſer Oele im Allgemeinen höher iſt als jener der leichten Oele, ſo ſetzt man zum Waſſer immer eine gewiſſe Menge Kochſalz, in welchem Falle das Oel in verhältnißmäßig größerer Menge übergeht als bei Anwendung von reinem Waſſer. Allein der Vortheil iſt gewöhnlich ziemlich gering, und ſcheint nicht die Koſten auszugleichen, welche die Anwendung des Salzes veranlaßt. In dem beſonderen Fall der Deſtillation der Cubeben iſt der Gebrauch von Kochſalz ſogar nachtheilig, wie die Beobachtungen von Soubeiran gezeigt haben.

Uebrigens iſt nicht hinlänglich einzuſehen, warum der Zuſatz von Kochſalz bei der Deſtillation ſchwerer Oele immer nützlich ſeyn ſollte, denn es herrſcht keine abſolute Beziehung zwiſchen der Dichtheit und Flüchtigkeit dieſer Produkte.

3827. Die ätheriſchen Oele der bitteren Mandeln und des Senfs werden auf eine eigenthümliche Weiſe gewonnen; nachdem man den ausgepreßten und gepulverten Senf- oder Mandelkuchen in die Blaſe gethan und mit kaltem Waſſer angerührt hat, leitet man in die Maſſe Waſſerdampf, der dieſelbe zum Kochen erhitzt und beim Hindurchſtreichen das ätheriſche Oel mit ſich fortnimmt. Dieſe Abänderung im gewöhn-

lichen Verfahren iſt deßhalb nothwendig, weil der Bittermandel- oder Senfbrei leicht anbrennt und das Feuer dann ſehr ſchwierig zu leiten wäre.

3828. Es gibt nur eine ſehr geringe Zahl ätheriſcher Oele, die man durch Auspreſſen der Subſtanzen, worin ſie enthalten ſind, gewinnen kann; dieſes Verfahren beſchränkt ſich ſogar nur auf die Darſtellung der in den Schalen der Früchte der Hesperideen enthaltenen Oele, wenn man vermeiden will, daß ſie einen brenzlichen Geſchmack bekommen. Man zerreibt den gelben, oberflächlichen Theil der Früchte, und bringt ihn in einem roßhaarenem Sacke unter die Preſſe.

Der ausfließende Saft wird ſich ſelbſt überlaſſen, wobei er ſich in zwei Schichten theilt, in eine untere, wäſſerige und in eine obere, beinahe nur aus unreinem ätheriſchen Oel beſtehende, welche nach und nach die Zellenſtückchen abſetzen läßt, die zuerſt ihre Durchſichtigkeit trübten.

Das auf dieſe Weiſe bereitete Oel hat einen feineren Geruch als das durch Deſtillation gewonnene, allein es iſt minder rein. Es enthält noch verſchiedene Stoffe in Auflöſung, nämlich ſchleimige Subſtanzen und Farbeſtoffe. Auch hinterläßt es bei der Deſtillation und auf Zeugen einen mehr oder minder beträchtlichen Rückſtand. Aus demſelben Grunde wird es von Alkohol nur unvollkommen aufgelöst.

3829. Das Oel wohlriechender Blumen, welches in denſelben nicht in beſonderen Gefäßen enthalten iſt, und auf der Oberfläche derſelben im Maße ſeiner Bildung verdampft, wie das der Veilchen, des Jasmins, türkiſchen Hollunders, ꝛc. wird durch ein verſchiedenes Verfahren ausgezogen. Man macht abwechſelnde Schichten von friſchen Blumen und Baumwoll-Watte, die mit einem geruchloſen Oele getränkt wird; ſobald die Blumen alles ihr flüchtiges Oel an das fette Oel abgegeben haben, erſetzt man ſie durch andere und fährt ſo fort, bis das fixe Oel damit geſättiget iſt. Aus dieſem fixen Oel kann das flüchtige Oel auch mit Alkohol ausgezogen werden.

3830. Die ätheriſchen Oele ſind bald farblos, bald gelb, roth oder braun, einige ſind grün, andere wenige blau. Manchmal rührt die Farbe von Kupferſalzen her, die von der Blaſe

kommen. Sie beſitzen einen ſtarken Geruch, welcher unmittelbar nach der Deſtillation etwas Empyreumatiſches hat, das aber mit der Zeit verſchwindet. Im Allgemeinen haben dieſe Oele keinen ſo angenehmen Geruch wie die friſche Pflanze, und in allen Fällen iſt der Geruch des concentrirten Oeles viel weniger fein als jener ſeines in einem großen Luftvolumen verbreiteten Dampfes. Ihr Geſchmack iſt beinahe immer aromatiſch, ſcharf und reizend. Manchmal indeſſen iſt dieſer Geſchmack milde wie der eines fixen Oeles; dies iſt der Fall beim Sevenbaumöl (Oleum Sabinae). Dennoch iſt dieſes Oel nicht minder giftig als die übrigen. Die ätheriſchen Oele ſind nicht ſo milde anzufühlen wie die fetten Oele; ſie machen im Gegentheil die Haut rauh. Im allgemeinen ſind ſie leichter als Waſſer, nur eine kleine Zahl davon beſitzt eine größere Dichtheit; ihr ſpecifiſches Gewicht ſteht zwiſchen 0,847 und 1,096.

Die meiſten ätheriſchen Oele verändern ſich theilweiſe, wenn ſie allein deſtillirt werden, und die Dämpfe des veränderten Theils nehmen das unveränderte Oel mit ſich. Es iſt nicht daran zu zweifeln, daß in vielen Fällen der Einfluß der Wärme hinreichend ſei, um die ätheriſchen Oele in ganz verſchiedene iſomeriſche Verbindungen umzuändern. Daher rührt dieſer veränderliche Kochpunkt, den man bei vielen Körpern beobachtet. Außerdem ſpielt die Wirkung der Luft gewiß eine Rolle bei dieſen Veränderungen. So geht das Gewürznelkenöl, welches an der Luft immer gefärbt deſtillirt, in Kohlenſäure ungefärbt über, wie ich mich überzeugt habe. Daher iſt es zweckmäßig, die ätheriſchen Oele in einem Strom von Waſſerſtoff oder Kohlenſäure zu deſtilliren. Wenn man einen Teig aus ätheriſchen Oel und Thon macht, und dieſes Gemeng der Deſtillation unterwirft, ſo wird der größere Theil des Oeles zerſetzt. Läßt man die Dämpfe des Oeles durch eine rothglühende Röhre gehen, ſo erhält man eine reichliche Menge brennbarer Gaſe, und an den Wänden der Röhre ſetzt ſich eine glänzende Kohle ab.

Gießt man eine gewiſſe Menge davon in eine offene Schale, und nähert man einen brennenden Körper, ſo entzünden ſie ſich ſchnell, brennen mit weißer und glänzender Flamme, und verbreiten dabei einen ſchwarzen und dicken Rauch.

Die meiſten flüchtigen Oele ſind ebenſo wie die fetten Oele aus zwei Stoffen gebildet, einem feſten und einem bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre flüſſigen. Man bezeichnet dieſe beiden Oele oft mit Namen, welche jenen analog ſind, die zur Bezeichnung der nähern Beſtandtheile der fetten Oele dienen; ſo nennt man das feſte Oel Stearopten und das flüſſige Oel Elaeopten. Dieſe beiden Stoffe können leicht von einander getrennt werden, indem man das erkaltete und feſt gewordene Oel zwiſchen mehrfach zuſammengelegtem Filtrirpapier preßt; das Stearopten bleibt auf dem Papier zurück; deſtillirt man letzteres mit Waſſer, ſo erhält man das Elaeopten. Mehrere ätheriſche Oele ſcheiden beim Altwerden ein Stearopten ab; aber es iſt oft ſchwierig zu entſcheiden, ob daſſelbe ſchon ganz gebildet darin vorhanden war, oder ob es mit der Zeit entſtanden iſt. Dieſe kryſtalliſirten Körper theilen ſich in drei Gruppen; zur erſten gehören diejenigen, welche natürlich im Oel exiſtiren; die zweite enthält ſolche, die ſich durch Oxydation bilden, wie dieß mit der Zimmtſäure im Zimmtöl der Fall iſt; die dritte Gruppe umfaßt jene, welche wirkliche Hydrate ſind, was beim Terpenthinöl vorkommt.

3831. Die flüchtigen Oele verändern ſich bei Berührung mit der Luft; ſie färben ſich und abſorbiren nach und nach Sauerſtoff. Die meiſten von ihnen bekommen bei dieſer Reaction zuerſt eine ſyrupartige Conſistenz und verdicken ſich bis auf einen ſolchen Grad, daß ſie ſich zuletzt in harzähnliche Stoffe umwandeln. In den Künſten benützt man dieſe verdickten Oele zur Glas- und Porzellanmalerei. Auch ſpielen ſie eine Rolle bei den Firniſſen mit ätheriſchen Oelen. Das Licht bethätiget beſonders dieſe Reaction, während welcher ſich Kohlenſäure bildet, aber viel weniger als dem abſorbirten Sauerſtoff entſpricht.

Wir wollen bei dieſer Gelegenheit einige von Th. von Sauſſure gemachte Beobachtungen anführen. Das Anisöl abſorbirt das 150fache ſeines Volumens Sauerſtoff binnen zwei Jahren und bildet 56 Volumen kohlenſaures Gas. Rectificirtes Lavendelöl abſorbirt 111 Volumen Sauerſtoffgas in vier Monaten und 119 Volumen in drei Jahren, indem es 22 Vo-

lumen kohlenſaures Gas erzeugt. Ein Volumen ſorgfältig rectificirtes Citronenöl nimmt 144 Volumen Sauerſtoff binnen $3\frac{1}{2}$ Jahren auf, und bildet 22 Volumen Kohlenſäuregas.

3832. Die flüchtigen Oele löſen ſich gegenſeitig auf, auch in den fetten Oelen oder Fetten ſind ſie in reichlicher Menge löslich. Von den Aetherarten werden ſie auch in großer Menge aufgelöst. Man macht von ihrer Eigenſchaft, die fetten Körper aufzulöſen, Gebrauch, um mit einem Gemiſch von Lavendel- und Terpenthinöl Zeuge von Fettflecken zu reinigen.

Hingegen ſind ſie im Allgemeinen ſehr wenig in Waſſer löslich, obwohl dieſes, wenn man ſie einige Zeit lang damit ſchüttelt, zuletzt ihren charakteriſtiſchen Geſchmack und Geruch annimmt. Das Waſſer, welches mit den Oelen überdeſtillirt, iſt eine concentrirte Auflöſung derſelben. In den Apotheken werden mehrere ſolcher Auflöſungen bereitet, und in der Medicin unter dem Namen deſtillirte Wäſſer angewendet. Von jeder der zu ihrer Bereitung angewandten aromatiſchen Pflanzen wählt man den am meiſten flüchtiges Oel enthaltenden Theil. Dieſer iſt z. B. die Wurzel bei den Amomeen, die Blüthen und Früchte bei den Hesperideen, die Rinde und Frucht bei den Laurineen, ꝛc.

Man findet in den deſtillirten Wäſſern oft ſehr wenig gekannte organiſche Stoffe, deren Gegenwart in dieſen Wäſſern nicht als unnütz anzuſehen iſt. Dieſe deſtillirten Wäſſer verändern ſich ſehr ſchnell. Beſonders geſchieht ihre Zerſetzung raſch, wenn ſie dem Lichte ausgeſetzt werden. Sie verlieren ihren Geruch, ſetzen eine flockige Subſtanz ab und faulen. Der ſich bildende Abſatz ſcheint aus organiſchen Kügelchen zu beſtehen, und wird von mehreren Naturforſchern für eine wirkliche organiſche Bildung angeſehen. Ein beſtändiges Produkt der Zerſetzung der deſtillirten Wäſſer iſt die Eſſigſäure. Um dieſe Zerſetzung zu vermeiden, bewahrt man ſie in undurchſichtigen Gefäßen, oder an einem dunkeln und kühlen Orte auf. Die durch Schütteln des Oeles erhaltenen Wäſſer haben dieſen Nachtheil nicht, ſo daß man dieſe lange Zeit in verſtopften Flaſchen aufbewahren kann.

3833. Die flüchtigen Oele löſen ſich in Alkohol und um ſo beſſer, je mehr dieſe Flüſſigkeit entwäſſert iſt. Aus den Un-

terſuchungen von Th. von Sauſſure geht hervor, daß die flüchtigen Oele deſto löslicher in Alkohol ſind, je mehr ſie Sauerſtoff enthalten. Dieſe Auflöſungen werden Geiſter, Spiritus, Alkoholate genannt. Man unterſcheidet die Spiritus mit dem Namen der Pflanze oder des Pflanzentheils, womit man ſie bereitet; ſo nennt man z. B. Lavendel-Spiritus oder Geiſt einen Alkohol, der Lavendelöl aufgelöst enthält. Man wendet zur Bereitung der deſtillirten Geiſter ſowohl friſche als trockne Pflanzenſtoffe an. Dieſe letzteren müſſen einige Zeit lang mit dem Alkohol in Berührung bleiben, ehe man zur Deſtillation ſchreitet; es iſt ſogar zweckmäßig, nicht ſogleich zu deſtilliren, wenn man ſich der friſchen Subſtanzen bedient. In allen Fällen muß man die im friſchen Pflanzentheil vorhandene Waſſermenge berückſichtigen und darnach die Stärke des Alkohols berechnen.

Die Deſtillation der Geiſter wird im Waſſerbade vorgenommen; man vermeidet dadurch, daß das Produkt einen zu ſtarken empyreumatiſchen Geruch bekomme; übrigens beſitzt daſſelbe unmittelbar nach der Deſtillation niemals den reinen Geſchmack und feinen Geruch, den es ſpäter erlangen kann. Eine der wichtigſten Bedingungen, die bei der Bereitung dieſer Produkte zu erfüllen ſind, iſt die Anwendung eines Alkohols von gutem Geſchmack, der durch Rectification gereiniget worden iſt. Wenn man dieſes berückſichtiget, im Waſſerbade deſtillirt und den erhaltenen Spiritus einige Stunden lang in Eis ſtellt, ſo kann man ihm ſogleich das Angenehme ertheilen, welches er ſonſt nur durchs Alter erlangen würde.

3834. Die ätheriſchen Oele löſen in der Kochhitze Schwefel auf, der ſich beim Erkalten der Flüſſigkeit in röthlichen prismatiſchen Kryſtallen wieder abſcheidet. Ebenſo wird der Phosphor davon aufgelöst; dieſe Auflöſung leuchtet im Finſtern an der Luft.

Werden die ätheriſchen Oele der Wirkung des Chlors ausgeſetzt, ſo erwärmen ſie ſich, verdicken ſich, entwickeln in reichlicher Menge ſalzſaures Gas und verwandeln ſich in neue Verbindungen, die aus dem ätheriſchen Oel durch Subſtitution entſtehen. Manchmal bleibt auch ein Theil der gebildeten

Salzſäure mit der neu entſtandenen Subſtanz verbunden. Wir wollen dieſe Reactionen bei der Betrachtung der einzelnen Oele näher durchgehen.

Läßt man Waſſer hinzutreten, ſo ſcheidet ſich das Oel in kurzer Zeit in Form eines Harzes aus.

Das Brom verhält ſich zu den flüchtigen Oelen gerade ſo wie das Chlor.

Das Jod reagirt auf die meiſten ätheriſchen Oele. Viele davon haben, beſonders wenn ſie friſch bereitet ſind, eine ſo große Verwandtſchaft zum feſten Jod, daß ſie ſich damit unter einer Art von Verpuffung verbinden. Die dabei entſtehenden Produkte ſind noch ſehr wenig ſtudirt und ſchlecht gekannt.

Die meiſten ätheriſchen Oele können eine beträchtliche Menge von ſalzſaurem Gas abſorbiren und davon einen Theil neutraliſiren. Einige beſitzen ſogar die Eigenſchaft, mit dieſem Gaſe kryſtalliſirte Verbindungen zu bilden; dieß ſind beſonders die öligen Kohlenwaſſerſtoffe, wie Terpenthin-, Citronen-, Copaïva-, Bergamottöl, ꝛc.

Die concentrirte Salpeterſäure zerſetzt, wenn ſie raſch auf ein in einem Gefäße erwärmtes ätheriſches Oel gegoſſen wird, dieſes mit ſolcher Heftigkeit, daß ſich die Maſſe oft entzündet. Die Unterſalpeterſäure verhält ſich auf dieſelbe Weiſe. Setzt man zur Salpeterſäure eine gewiſſe Menge Schwefelſäure von 66°, die jener Waſſer entzieht und ſie ſo concentrirter macht, ſo wird das Gemeng noch entzündlicher. Nach Prieſtley's Verſuchen wird das Stickſtoffoxyd von den Oelen reichlich abſorbirt, indem dieſe dadurch verharzt werden.

Das Fluorſilicium wird von den flüchtigen Oelen in großer Menge und unter Wärmeentwicklung aufgenommen. Cyanwaſſerſtoffſäure vereiniget ſich damit mit Leichtigkeit, ſie entziehen dieſe Säure ſogar dem Waſſer. In dieſen Verbindungen erlangt die Cyanwaſſerſtoffſäure Beſtändigkeit.

Sie verbinden ſich außerdem mit einer großen Zahl vegetabiliſcher Säuren, wie mit Eſſigſäure, Oxalſäure, Bernſteinſäure, Korkſäure und den fetten Säuren.

Die flüchtigen Oele haben im Allgemeinen wenig Neigung, ſich mit den Baſen zu verbinden; nur eine geringe Zahl der-

ſelben iſt fähig, ſich damit zu vereinigen, nämlich das Nelkenöl, Pimentöl, ꝛc.

Das Produkt, welches man in der Medicin mit dem Namen Starkey'ſche Seife, **Sapo terebinthinatus Starkeyi** bezeichnet, und welches man erhält, wenn man in einer Reibſchale Aetznatronhydrat mit Terpenthinöl zuſammenreibt, ſcheint nichts anderes als eine Verbindung des Alkali mit verharztem Oel zu ſeyn. Viele ätheriſche Oele geben ein ähnliches Reſultat, indem ſie ſich in ſaure Harze umzuwandeln ſtreben, die ſich mit der angewandten Baſis verbinden.

Gewiſſe ätheriſche Oele verhalten ſich ganz anders, wenn man feſtes Aetzkali oder eine ſehr concentrirte Auflöſung deſſelben unter Einfluß einer Temperatur von 200 bis 300° anwendet. In dieſem Fall entwickelt ſich Waſſerſtoff und es bilden ſich Säuren, welche ſich mit der angewandten Baſis verbinden; Bittermandelöl, Zimmtöl ꝛc. verhalten ſich auf ſolche Art.

Die ätheriſchen Oele können ſehr veränderliche Mengen von Ammoniakgas abſorbiren. Die Abſorption iſt gewöhnlich ſehr groß, wenn ſie ſchwerer als Waſſer ſind; im entgegengeſetzten Falle abſorbiren ſie nur eine ſehr geringe Menge davon.

Die Metalloxyde, welche leicht ihren Sauerſtoff abtreten, wie Kupferoxyd, Bleihyperoxyd, Manganoxyd, werden in der Kochhitze von den ätheriſchen Oelen zerſetzt, ſie geben an dieſe Sauerſtoff ab und verwandeln ſie in Harze.

Die gegenſeitige Einwirkung der ätheriſchen Oele und Salze iſt ſehr wenig ſtudirt worden. Man weiß nur, daß diejenigen Salze, welche ſich leicht reduciren laſſen, dieſe Oele in Harze umwandeln.

Werden die flüchtigen Oele mit Zucker angerieben, ſo löſen ſie ſich leichter im Waſſer auf.

Die flüchtigen Oele löſen in allen Verhältniſſen die fetten Oele. Sie löſen gleichfalls eine ſehr große Zahl von Harzen auf, welche letztere Eigenſchaft in den Künſten zur Bereitung der Firniſſe benützt wird. Die ätheriſchen Oele werden auch in der Medicin häufig als erregende Mittel angewendet. Man bedient ſich derſelben außerdem zur Bereitung wohlriechender Wäſſer, Pomaden und parfümirter Seifen.

3835. Die Zuſammenſetzung der flüchtigen Oele iſt von einer großen Zahl Chemiker beſtimmt worden. Die Verſuche haben dargethan, daß mehrere davon blos aus Kohlenſtoff und Waſſerſtoff beſtehen, daß der größere Theil auch noch Sauerſtoff enthält, endlich daß einige ſehr wenige außerdem Stickſtoff und Schwefel enthalten.

Um die Verbindungen, deren Geſchichte wir nun beſchreiben wollen, auf eine rationelle Weiſe zu ſtudieren, werden wir ſie in ſechs Gruppen theilen und jede derſelben zum Gegenſtand eines beſonderen Kapitels machen.

In das erſtere bringen wir die nur aus Kohlenſtoff und Waſſerſtoff beſtehenden ätheriſchen Oele, wie Terpenthinöl, Citronenöl, ꝛc.

In das zweite die Verbindungen, welche ſich dem gewöhnlichen Alkohol analog verhalten, wie das Kartoffelfuſelöl, den Meſitalkohol, ꝛc.

In das dritte die Subſtanzen, welche zum Aldehydtypus gehören; hieher ſetzen wir das Bittermandelöl, Zimmtöl und einige andere ähnliche Oele.

Das vierte Kapitel wird den Campher und die Campherarten enthalten.

In das fünfte ſtellen wir die ſehr zahlreiche Reihe ätheriſcher Oele, welche in keiner der vorhergehenden Gruppen untergebracht werden können und deren Studium mangelhaft iſt.

Endlich wollen wir die Beſchreibung mit denjenigen Oelen beſchließen, welche außer Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff auch Stickſtoff und Schwefel enthalten. Wir wollen in dieſer Gruppe das flüchtige Senföl und einige andere, damit durch ihre geſammten Reactionen ſehr verwandte Oele abhandeln.

II. Kapitel.

Kohlenwaſſerſtoffe.

Terpenthinöl.

Wir haben die Geſchichte dieſer Subſtanz ſchon im fünften Bande dieſes Handbuches geliefert; hier wollen wir zu dem bereits über dieſen Gegenſtand Geſagten noch die in neuerer Zeit von Soubeiran und Capitaine einerſeits, und von Deville anderſeits erhaltenen Reſultate beifügen. (Soubeiran und Capitaine, Journ. de Pharm. XXVI, 1; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIV, 311. — Deville, Ann. de Chim. et de Phys. LXXV, 37; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVII, 176).

Camphen. Camphène.

3836. Mit dieſem Namen haben wir die Baſis des feſten künſtlichen Camphers bezeichnet. Dieſer Körper iſt aus ſeinen Verbindungen nie iſolirt worden, und dieß iſt begreiflich, weil jedesmal, wenn das Terpenthinöl mit irgend einem Körper ſich verbindet und man es daraus abſcheiden will, daſſelbe eine moleculare Veränderung erleidet. Deville hat aber die Geſchichte dieſes Stoffes mit einigen Thatſachen bereichert.

Chlorwaſſerſtoff-Camphen. Dieß iſt der künſtliche Campher, deſſen Eigenſchaften von Thenard, Dumas, Soubeiran und Capitaine recht gut ausgemittelt und von uns auch bereits beſchrieben worden ſind.

Bromwaſſerſtoff-Camphen. Wenn man Bromwaſſerſtoffſäure in Terpenthinöl bis zur vollſtändigen Sättigung leitet, ſo erhält man eine dunkle, rauchende Flüſſigkeit. In der Kälte ſcheidet ſich daraus eine feſte, kryſtalliſirte Subſtanz aus, die man durch Preſſen und mehrmaliges Kryſtalliſiren aus Al-

kohol reiniget. Nach dieſen Behandlungen gleicht das Bromwaſſerſtoff-Camphen ganz dem künſtlichen Campher, deſſen Kryſtallform es auch beſitzt. Seine Analyſe führt zu folgendem Reſultat:

C_{40}	1528	56,24
H_{34}	212	7,81
Br_2	978	35,95
	2718	100,00.

Die alkoholiſche Auflöſung dieſes Körpers färbt ſich an der Luft roth in Folge einer Modifikation, wobei etwas Brom frei wird.

Jodwaſſerſtoff-Camphen. Läßt man Jodwaſſerſtoffſäure in Terpenthinöl gehen, ſo erhält man eine dunkelroth gefärbte, rauchende und ſehr ſchwere Flüſſigkeit. Wenn dieſer Körper gehörig gereiniget iſt, ſo hat er eine dem vorhergehenden Produkt analoge Zuſammenſetzung, welche durch folgende Formel ausgedrückt wird:

$$C_{40}\ H_{32},\ J_2\ H_2.$$

3837. Chlorcamphen. Setzt man den künſtlichen Campher der Einwirkung des Chlors aus, ſo bemerkt man erſt nach ziemlich langer Zeit eine Reaction zwiſchen dieſen Körpern. Indeſſen wird dieſe Wirkung zuletzt doch vollſtändig, indem eine flüſſige Subſtanz entſteht. Während der ganzen Dauer dieſer Operation iſt die Entwicklung von Chlorwaſſerſtoffſäure ſehr ſchwach. Dieſe Flüſſigkeit, welche im reinen Zuſtande ſehr ſchwierig zu erhalten iſt, verwandelt ſich in einen kryſtalliſirbaren Körper von ſchwachem Geruch nach Reinette-Aepfeln, und dem Anſehen nach ganz dem künſtlichen Campher ähnlich. Die Zuſammenſetzung des feſten Körpers, welcher das Chlorcamphen iſt, ſtimmt mit folgender Formel überein:

C_{40}	44,35
H_{24}	4,51
Ch_8	51,14
	100,00.

Um ſich von den Umſtänden, bei welchen ſich dieſer ſonderbare Körper bildet, Rechenſchaft zu geben, muß man wiſſen,

daß das Chlor auf die Baſis des künſtlichen Camphers wirkt, ohne die Verbindung aufzuheben, welche nun beſteht aus

$$C_{40}\ H_{24}\ Ch_{8},\ Ch_{2}\ H_{2}.$$

Dieſe Verbindung, welche flüſſig iſt, zerſetzt ſich bei Abänderung einiger phyſikaliſcher Umſtände, z. B. wenn man ſie der Luft ausſetzt; es entwickelt ſich ſalzſaures Gas, und die Flüſſigkeit wird feſt, indem ſie dann die Zuſammenſetzung des Chlorcamphens annimmt:

$$C_{40}\ H_{24}\ Ch_{8}.$$

Das ſpecifiſche Gewicht des Chlorcamphens iſt 1,50 bei 8°. Es ſchmilzt bei einer Temperatur von 110° bis 115°. Erwärmt man es nach und nach höher, ſo entwickelt es eine große Menge von Salzſäure, hinterläßt Kohle als Rückſtand und giebt zweierlei flüchtige Produkte, nämlich feſte und flüßige. Die erſteren beſtehen 1) aus unverändertem Chlorcamphen, welches mit dem ſalzſauren Gas fortgeriſſen worden iſt; 2) aus einem Gemeng zweier Körper, wovon der eine wahrſcheinlich die Formel $C_{40}\ H_{28}\ Ch_{4}$ hat, und der andere künſtlicher Campher iſt. Die flüßigen Produkte ſind mit jenen identiſch, welche man bei der Deſtillation des Chlorterebens erhält.

Es bildet ſich alſo bei dieſem Umſtande durch eine moleculäre Veränderung des Camphens Tereben.

Camphylen. Camphylène.

3838. Soubeiran und Capitaine haben die Subſtanz ſorgfältig unterſucht, welche ich mit dem Namen Camphen bezeichnet habe, und welche in Verbindung mit Salzſäure den feſten Campher darſtellt. Sie haben an dieſem Körper die meiſten von mir beobachteten Eigenſchaften wahrgenommen. Als ſie hierauf die Wiedererzeugung von feſtem Campher mittelſt dieſes Produktes prüften, haben ſie geſehen, daß dieſer Körper ſich wie das Terpenthinöl verhält, d. h. daß er zu gleicher Zeit feſten Campher, flüſſigen Campher und eine mehr oder weniger reichliche braune Subſtanz bildet.

Das Camphen iſt bei gleicher chemiſcher Zuſammenſetzung und gleicher Sättigungscapacität dennoch vom Terpenthinöl durch ſeine moleculäre Conſtitution verſchieden, wie folgende Beobachtungen zeigen.

Das Terpenthinöl behält im feſten Campher das ihm eigenthümliche Rotationsvermögen und geht in die Verbindung ein, ohne ſeinen Molecularzuſtand zu ändern. Zerſetzt man aber den feſten Campher durch Kalk, ſo zeigt das daraus erhaltene Camphen kein wahrnehmbares Rotationsvermögen mehr; es iſt dieß ein Körper von verſchiedener molecularer Conſtitution, welchen wir Camphylen nennen wollen.

Das Camphylen liefert mit ſalzſaurem Gas eine feſte Verbindung, welche die Eigenſchaften des feſten Terpenthincamphers beſitzt. Allein das Rotationsvermögen dieſer neuen Verbindung iſt abſolut Null, ſo daß das Camphylen mit Salzſäure in Verbindung tritt, ohne wieder Camphen zu bilden. In dieſen beiden, in allen ihren phyſikaliſchen und chemiſchen Eigenſchaften beinahe identiſchen Körpern iſt alſo der Molecularzuſtand offenbar modificirt.

Tereben. Térébène.

3839. Wir bezeichnen mit dieſem Namen die Baſis des aus dem Terpenthinöl gebildeten flüſſigen Camphers.

Soubeiran und Capitaine, welche ihre Aufmerkſamkeit auf dieſen Körper gelenkt haben, bereiten ihn auf folgende Weiſe. Sie behandeln waſſerfreies und rectificirtes Terpenthinöl auf die gewöhnliche Art mit Salzſäure. Nachdem ſie ſo viel als möglich den feſten Campher durch Kryſtalliſation abgeſchieden haben, erwärmen ſie den flüſſigen Theil, welcher einen großen Ueberſchuß an Salzſäure enthält, einige Augenblicke lang im Waſſerbade. Er wird alsdann an einen kalten Ort geſtellt, wo er wieder eine neue Menge feſten Camphers abſetzt. Man ſättiget dann den rohen flüſſigen Campher mit gepulverter Kreide und ſetzt ihn hierauf mehrmals der Wirkung einer Kältemiſchung aus. Bei jedesmaligem Erkalten ſcheidet ſich eine neue Menge feſten Camphers aus. Der ſo viel als möglich gereinigte Körper giebt bei der Analyſe folgendes Reſultat:

Kohlenſtoff	1500,0	69,60
Waſſerſtoff	212,5	9,86
Chlor	442,6	20,54
	2155,1	100,00.

Dieſer Körper hat alſo die nämliche Zuſammenſetzung wie der feſte Terpenthincampher, woraus nothwendig hervorgeht: 1) daß die Baſis des flüſſigen Camphers aus denſelben Elementen wie das Camphen gebildet iſt, und daß dieſe in demſelben Verhältniſſe mit einander verbunden ſind; 2) daß dieſe Baſis des flüſſigen Camphers die nämliche Sättigungscapacität beſitzt, wie das Camphen, welches mit Salzſäure im feſten Terpenthincampher verbunden iſt.

Im flüſſigen Terpenthincampher werden die Strahlen des polariſirten Lichtes links abgelenkt wie im feſten Campher; allein dieſe Ablenkung iſt ſchwächer in Beziehung auf das Verhältniß der darin vorhandenen Baſis. Daraus folgert man natürlich, daß der Stoff, welcher in dieſem Campher enthalten iſt, noch nicht im Terpenthinöle präexiſtirte, und daß er ſich unter Einfluß der Salzſäure gebildet hat. Da dieſer flüſſige Campher immer ein wenig feſten Campher zurückhält, wovon man ihn nicht befreien kann, ſo könnte man einwenden, daß die Gegenwart dieſes letzteren veranlaſſe, daß der flüſſige Campher die Eigenſchaft, die Polariſationsebene des Lichtes abzulenken, beſitze; allein nach vielfachen Verſuchen ſcheint es wenig wahrſcheinlich zu ſeyn, daß er eine ſo beträchtliche Menge feſten Camphers enthalte, als nach dieſer Vorausſetzung darin vorhanden ſeyn müßte. Wie dem auch ſey, es bleibt nicht weniger beſtätiget, daß das Oel, welches einen Beſtandtheil des flüſſigen Terpenthincamphers bildet, eine von jener des Terpenthinöls verſchiedene moleculäre Conſtitution beſitzt.

Deville hat zwei Verbindungen des Terebens mit Chlorwaſſerſtoffſäure erhalten; die erſtere entſteht durch direkte Behandlung des Terebens mit Salzſäure, die andere bildet ſich als Nebenprodukt bei der Bereitung des künſtlichen Camphers.

Einfach Chlorwaſſerſtoff-Tereben. **Monochlorhydrate de térébène.** Dieß iſt ein Körper von großer Flüſſigkeit, von 0,902 ſpec. Gewichte bei 20°, deſſen Geruch viel an jenen des Terebens erinnert, welcher etwas Campherartiges beſitzt und von einem Rückhalt von künſtlichem Campher herrührt. Er hat eine ganz einfache Zuſammenſetzung und enthält auf 4 Volumen Terebendampf 2 Volumen Salzſäure, d. h. halb ſo viel Säure als der feſte und flüſſige Terpenthincampher.

Sein Rotationsvermögen iſt gleich Null.

Die Analyſe dieſes Körpers giebt folgendes Reſultat:

C_{40}	1500,0	78,16
H_{33}	206,2	10,53
Ch	221,0	11,31
	1927,2	100,00,

was mit der Formel C_{40} H_{32}, Ch H übereinſtimmt.

Zweifach Chlorwaſſerſtoff-Tereben. **Bichlorhydrate de térébène.** Wir werden auf dieſe Verbindung, die nichts anderes als der künſtliche flüſſige Terpenthincampher iſt, nicht mehr zurückkommen; wir wollen nur anführen, daß, weil dieſe Subſtanz immer eine anſehnliche Menge feſten Camphers zurückhält, ſo ſorgfältig man ſie auch reinigen mag, Deville glaubt, daß man die Ablenkung der Polariſationsebene dieſem letzteren Produkt zuſchreiben müſſe. Er ſtützt ſeine Meinung darauf, daß keine Verbindung des Terebens, ebenſo wenig wie die übrigen, bei der moleculären Veränderung des Terpenthinöls entſtehenden Subſtanzen, ein Rotationsvermögen ihm gezeigt hat.

Einfach Bromwaſſerſtoff-Tereben, **Monobromhydrate de térébène** iſt eine farbloſe Flüſſigkeit von 1,021 ſpec. Gewichte bei 24°; ſein Geruch iſt etwas campherartig und erinnert an jenen des Terebens. Man bereitet es durch Einleiten von Bromwaſſerſtoffſäure in Tereben, Behandeln des Produktes mit Kreide, dann mit Thierkohle, endlich mit Chlorcalcium. Es enthält:

C_{40}	68,74
H_{33}	9,25
Br	22,01
	100,00.

Es beſitzt kein Rotationsvermögen. An der Luft verändert es ſich nach und nach, und färbt ſich braun.

Zweifach Bromwaſſerſtoff-Tereben, **Bibromhydrate de térébène** wird erhalten, wenn man Bromwaſſerſtoffſäure in Terpenthinöl gehen läßt. Es bilden ſich Kryſtalle von Bromwaſſerſtoff-Camphen, welche man durch Filtration bei niedriger Temperatur abſcheidet. Dieſe Scheidung iſt indeſſen immer nur unvollſtändig. Auch iſt es ſehr

ſchwer, eine Verbindung von conſtanter Zuſammenſetzung zu erhalten, da die Bromwaſſerſtoffſäure immer eine kleine Menge Bromdampf mit ſich führt, der in der Flüſſigkeit etwas Bromtereben bildet. Das ſpec. Gewicht dieſes Körpers iſt 1,279 bei 21°. Er hält ſich vollkommen an der Luft und ſcheint dieſem Agens ebenſo gut als der flüſſige Campher zu widerſtehen. Er enthält:

C_{40}	56,15
H_{34}	7,78
Br_2	36,07
	100,00.

Einfach Jodwaſſerſtoff-Tereben. **Monojodhydrate de térébène.** Dieſe Verbindung erhält man durch Einleiten von Jodwaſſerſtoffſäure in Tereben. Das Gas wird unter Wärmeentwicklung abſorbirt, und man bekommt nach der Sättigung eine dunkelrothe Flüſſigkeit, die nach der Reinigung mit Kali, Queckſilber oder jedem anderen Körper, der ihr das blos aufgelöste Jod entzieht, vollkommen farblos wird. Ihr Geruch iſt angenehm, campherartig, das ſpec. Gewicht 1,084. Sie enthält:

C_{40}	60,59
H_{33}	8,14
J	31,27
	100,00.

Dieſe Jodwaſſerſtoffverbindung verändert ſich ſehr ſchnell an der Luft und färbt ſich dunkelroth; ſie beſitzt kein Rotationsvermögen.

Das zweifach Jodwaſſerſtoff-Tereben, **Bijodhydrate de térébène** wird auf dieſelbe Art wie das zweifach Bromwaſſerſtofftereben bereitet; es hat eine analoge Zuſammenſetzung, welche durch die Formel $C_{40}\ H_{32},\ J_2\ H_2$ ausgedrückt wird.

3840. Wirkung des Chlors auf Tereben. Bei der Behandlung des Terebens mit Chlor findet zuerſt eine ſehr lebhafte Einwirkung ſtatt, die aber nur ſehr langſam und blos unter Einfluß eines ſehr lange hineingeleiteten Gasſtroms beendiget wird; man erhält einen klebrigen und, wenn er von

überſchüſſigem Chlor befreit iſt, farbloſen, campherartig riechenden Körper. Während der ganzen Dauer der Reaction entwickelt ſich Salzſäure in ſehr großer Menge. Dieſe Verbindung, die man Chlortereben genannt hat, beſitzt ein ſpec. Gewicht von 1,360 bei 15°. Die Zuſammenſetzung wird durch die Formel C_{40} H_{24} Ch_8 ausgedrückt, welche mit den Analyſen übereinſtimmt:

C_{40}	. . . . .	1500	44,35
H_{24}	. . . . .	175	4,51
Ch_8	. . . . .	1770	51,14
		3445	100,00.

Das Chlortereben entſteht alſo aus dem Tereben, indem in dieſem 8 Atome Waſſerſtoff durch 8 Atome Chlor erſetzt werden. Es hat kein Rotationsvermögen.

Bei der Bereitung des Chlorterebens geht etwas Aehnliches vor wie bei der Bildung des Chlorcamphens aus dem früher erwähnten flüſſigen Produkt. Man beobachtet in der That, daß, ſobald man das Chlortereben aus dem Gefäße, worin es ſich gebildet, genommen hat, in ſeinem Inneren eine ſehr lebhafte Entwicklung einer großen Menge Salzſäure entſteht, welche ziemlich lange dauert. Man kann annehmen, daß ein Theil der Salzſäure, welche bei der Umwandlung des Terebens in Chlortereben entſtanden iſt, ſich mit dieſem zuerſt zu einem Chlorwaſſerſtoff-Chlortereben verbunden hat:

$$C_{40}\ H_{24}\ Ch_8,\ Ch_2\ H_2,$$

und daß dieſes, indem es ſeine Säure fahren läßt, nach dieſem Verluſt zu

$$C_{40}\ H_{24}\ Ch_8,$$

d. h. zu Chlortereben wird.

Erwärmt man dieſe Verbindung nach und nach, ſo ſchwärzt ſie ſich, entwickelt eine große Menge Salzſäure, während eine ungefärbte Flüſſigkeit überdeſtillirt, wenn das Erwärmen langſam geſchieht; im entgegengeſetzten Falle wechſelt das Deſtillat zu verſchiedenen Zeiten das Ausſehen, und bekommt zuletzt die Farbe der Rückſtände des künſtlichen Camphers. In der Retorte bleibt reine Kohle. Das Deſtillat beſteht aus mehreren Produkten, nämlich 1) aus unverändertem, von der Salzſäure

mitgeriſſenem Chlortereben; 2) einem neuen Körper, dem Monochlortereben; 3) aus Chlorwaſſerſtofftereben.

Monochlortereben. Wenn man dieſe Deſtillation über Waſſer, welches eine zur Sättigung der Salzſäure hinreichende Menge Kali enthält, bewerkſtelliget, ſo iſt die in die Vorlage übergehende Flüſſigkeit nach dem Trocknen mittelſt Chlorcalcium das Monochlortereben, deſſen Zuſammenſetzung ausgedrückt wird durch die Formel

$$C_{40}\ H_{28}\ Ch_4.$$

Das Brom wirkt auf das Tereben auf analoge Weiſe; man erhält, wie mit Chlor, eine klebrige Flüſſigkeit von 1,978 ſpec. Gewicht bei 20°. Die Zuſammenſetzung des Bromterebens wird ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{40}\ H_{24}\ Br_8.$$

In der Wärme verhält ſich dieſe Verbindung auf eine dem Chlortereben analoge Weiſe, und liefert flüſſige Produkte, welche wahrſcheinlich Monobromtereben und Bromwaſſerſtofftereben ſind.

Was die Wirkung des Jods auf Tereben anbelangt, ſo iſt ſie ziemlich verwickelt, und die Produkte, welche dabei entſtehen, ſind noch nicht unterſucht worden.

Terebylen. Térébylène.

3841. Bei der Zerſetzung des flüſſigen Camphers mit Kalk erhält man kein Tereben, aber ein flüchtiges Oel, welches Soubeiran und Capitaine mit dem Namen Terebylen bezeichnen. Seine Eigenſchaften ſind ganz jenen des Camphylens analog; aber es iſt davon weſentlich dadurch verſchieden, daß es keine Neigung hat, einen feſten Campher zu bilden; Chlorwaſſerſtoffſäure verbindet ſich damit, die Subſtanz bräunt ſich, bleibt aber hartnäckig flüſſig.

Unterſucht man die neue Verbindung, die durch Einwirkung von ſalzſaurem Gas auf Terebylen entſtanden iſt, ſo findet man, daß ſie kein Rotationsvermögen hat; das Tereben verändert alſo wie das Camphen ſeine Natur, wenn es von ſeiner ſalzſauren Verbindung abgeſchieden wird; man ſieht demnach, daß die Eigenſchaften des Camphens und Terebens voll-

kommen mit einander übereinſtimmen; beide erleiden beim Austritt aus ihrer Verbindung eine moleculäre Veränderung und geben zur Entſtehung neuer Körper Veranlaſſung, welche kein Rotationsvermögen beſitzen und künſtliche Campher erzeugen, welchen gleichfalls dieſe Eigenſchaft fehlt.

Das Camphen, Camphylen, Tereben und Terebylen bieten uns eine bemerkenswerthe Reihe von vier iſomeriſchen Körpern dar, welche aus den nämlichen, in denſelben Verhältniſſen mit einander vereinigten Elementen beſtehen, die nämliche Sättigungscapacität, ein gleiches Atomgewicht und dennoch einen beſonderen moleculären Zuſtand haben. Es iſt dieß vielleicht das auffallendſte Beiſpiel von Polymorphie, welches die Wiſſenſchaft noch beſitzt.

Colophen. Colophène.

3842. Dieſer Körper iſt, wie das Tereben, das Reſultat der Einwirkung der concentrirten Schwefelſäure auf Terpenthinöl.

Man miſcht nach und nach die Schwefelſäure mit dem Oele und deſtillirt. Die erſten Produkte beſtehen aus Tereben. Hört die Bildung deſſelben auf, und bekommt man nichts mehr davon, nachdem man bis auf 200° erwärmt hat, ſo verſtärkt man das Feuer unter der Retorte und bringt das darin enthaltene zähe Produkt zu ſehr ſtarkem Aufkochen. Es geht dann in reichlicher Menge ein klebriges, hellgelbes Oel über, welches nach wiederholter Deſtillation für ſich, und zuletzt über eine Legirung von Kalium und Antimon das Colophen darſtellt.

Das Colophen iſt in dieſem Zuſtande ungefärbt, wenn man das Licht hindurch auf das Auge fallen läßt; hält man aber die Flaſche etwas hoch und ſorgt dafür, daß die Intenſität des durchgehenden farbloſen Lichtes vermindert werde, ſo bemerkt man an dieſem Körper eine Art Dichroïsmus; er nimmt eine dunkel indigblaue Farbe an, die man ſehr deutlich hervortreten laſſen kann, wenn man die Flaſche bei auffallendem Lichte gehörig betrachtet. Dieſes Farbenſpiel findet man beinahe an allen Verbindungen dieſes Körpers wieder.

Das ſpec. Gewicht des Colophens iſt 0,940 bei + 9°.

Es iſt iſomeriſch mit Terpenthinöl, allein die Beſtimmung des ſpecifiſchen Gewichtes ſeines Dampfes zeigt an, daß dieſe Formel verdoppelt werden müſſe, ſo daß man für ein Atom Colophen hätte:

$$C_{80}\ H_{64} = 4\ \text{Vol. Dampf},$$

was die Beziehungen zwiſchen Colophen und Colophon beſtätigen.

Nachdem die Zuſammenſetzung des Colophens feſtgeſetzt iſt, können wir uns von der Operation, wobei daſſelbe wie auch das begleitende Tereben entſteht, Rechenſchaft geben.

Bei Berührung der Säure mit dem Oele bildet ſich ſchwefelſaures Camphen und ſchwefelſaures Tereben, oder wenigſtens Tereben. Das ſchwefelſaure Tereben wird alſo, wenn es exiſtirt, zerſtört, und nachdem ſich ſeine Elemente, nämlich Schwefelſäure und Tereben, getrennt haben, wird ein gewiſſer Theil des letzteren von einem entſprechenden Theil Schwefelſäure verändert; es entſteht ſchweflige Säure, Schwefel, Waſſer und endlich Kohle oder ein viel kohlenſtoffreicherer Körper als das Tereben iſt. Der unzerſetzte Theil des Terebens deſtillirt über, und wird am Anfang der Operation aufgeſammelt; man bekommt davon weniger als Colophen.

Das ſchwefelſaure Camphen wird ſeinerſeits zerſtört. Nur erhält man dabei, wie zu erwarten iſt, kein Camphen, ſondern Colophen, d. h. einen mit jenem iſomeriſchen oder vielmehr polymeriſchen Körper, der in Folge einer moleculären Veränderung ſich bildet.

Das Colophen entſteht außerdem unter einem ſehr bemerkenswerthen Umſtand. Deſtillirt man Colophonium bei freiem und etwas lebhaftem Feuer, ſo bekommt man Waſſer, einen kohligen Rückſtand und eine große Menge von Colophen.

Bei allen Deſtillationen des Colophoniums erzeugt ſich immer zugleich mit dem Colophen ein Körper von derſelben Zuſammenſetzung wie dieſes. Dieſer Körper, deſſen Menge weniger als jene des Colophens beträgt, iſt flüſſig wie Terpenthinöl und hat kein Rotationsvermögen, weßhalb man glauben könnte, daß dieſer Körper kein anderer als Tereben ſey. Man weiß nur, daß Unverdorben zwei ſaure Harze im Colophonium gefunden hat: die Pinin- und Sylvinſäure. Deville glaubt, daß das eine durch Oxydation des Camphens

entſtanden ſeyn könnte, und bei der Deſtillation Colophen gäbe; das andere, welches das Oxyd des Terebens wäre, würde dieſen flüſſigen Körper ohne Rotationsvermögen liefern.

Durch die Einwirkung des Chlors auf Colophen erhält man zwei Produkte, wovon das eine aus dieſem letzteren durch Subſtitution entſteht; beide können durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

$$C_{80}\ H_{64}\ Ch_{8} \text{ und } C_{80}\ H_{48}\ Ch_{16}.$$

Zerſetzt man Jodwaſſerſtoff-Tereben mit Kali in der Wärme und reiniget das Produkt durch Rectification über Antimonkalium, ſo erhält man ein farbloſes Oel, welches dieſelbe Zuſammenſetzung und die nämliche Dampfdichtheit wie das Tereben beſitzt, und welches von Deville Terebylen genannt wird.

3843. **Wirkung des Chlors auf das Terpenthinöl.** Das Chlor wird vom Terpenthinöl unter Freiwerden vieler Wärme und reichlicher Entwicklung von ſalzſaurem Gas abſorbirt; als Endreſultat erhält man eine ſehr zähe, ungefärbte Flüſſigkeit von beſonderem campherartigem Geruch und ſüßem und zugleich bitterem Geſchmack.

Die Dichtheit derſelben iſt die nämliche wie jene des Chlorterebens, ebenſo wird ihre Zuſammenſetzung ausgedrückt durch die Formel

$$C_{40}\ H_{24}\ Ch_{8}.$$

Nach der Bereitung dieſes Körpers beobachtet man die nämliche Entwicklung von Salzſäure, welche die Bildung des Chlorcamphens und jene des Chlorterebens begleitet. Dieſe Erſcheinung kann auf dieſelbe Art und mit den nämlichen Formeln erklärt werden.

Dieſe Chlorverbindung verhält ſich in der Hitze geradeſo wie ein Gemeng von Chlorcamphen und Chlortereben bei vorherrſchender Menge des erſteren. In der That, wenn man ſie langſam erhitzt, ſo entwickelt ſie Salzſäure, hinterläßt Kohle als Rückſtand und giebt Produkte, wovon die erſteren kryſtalliſirt und identiſch dieſelben ſind, wie die bei der Deſtillation des Chlorcamphens erhaltenen Kryſtalle, ausgenommen jedoch, daß ſie beim gechlorten Terpenthinöl beinahe nur aus künſtlichem Campher gebildet ſind. Die letzten bei der Deſtillation über-

gehenden Portionen ſind dieſelben wie jene, die man bei der Deſtillation des Chlorterebens erhält.

Bromverbindung des Terpenthinöls. Das Brom bildet bei der Einwirkung auf Terpenthinöl Bromwaſſerſtoffſäure und eine dunkelrothe, rauchende, klebrige, ſehr ſchwere Flüſſigkeit. Mit Thierkohle und Kreide gereiniget, hierauf über Chlorcalcium getrocknet, beſitzt das Produkt dieſer Reaction ein ſpecifiſches Gewicht von 1,975 bei 20°, d. h. das nämliche wie das Bromtereben, womit es iſomer iſt Es enthält:

C_{40}	. . . .	27,36
H_{24}	. . . .	2,68
Br_{8}	. . . .	69,96
		100,00.

Jod wirkt auf das Terpenthinöl genau auf dieſelbe Art wie auf Tereben.

Fluorwaſſerſtoffſäure ſcheint ſich damit nicht verbinden zu können.

Kieſelfluorwaſſerſtoffſäure ſcheint auch nicht auf merkliche Weiſe auf das Oel zu wirken.

Die kryſtalliſirbare Eſſigſäure verbindet ſich damit weder in der Kälte noch in der Wärme.

Glasartige Phosphorſäure hat nur eine ſehr ſchwache und kaum bemerkbare Wirkung auf Terpenthinöl. Es wird dadurch nur roth gefärbt.

Salpetrige Säure verwandelt das Oel in ein harzartiges ſchwarzes, brüchiges Produkt. Während dieſes Verſuches erhöht ſich die Temperatur des Oeles bedeutend, und es deſtillirt ein rothes Oel über, deſſen Geruch ein wenig an Terpenthinöl und zugleich viel an bittere Mandeln erinnert. Die Reaction iſt oft ſo ſtark, daß ſich das Oel entzündet. *)

*) Ueber die Einwirkung der Salpeterſäure auf Terpenthinöl hat Bromeis Verſuche angeſtellt (Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVII, 297). Es bildet ſich hiebei unter heftiger Einwirkung außer einem oder mehreren Harzen eine in Waſſer lösliche, kryſtalliſirbare Säure, welche auch aus Colophonium entſteht und Terpenthinſäure genannt wird. Dieſelbe bleibt nach Abſcheidung der Harze durch Verdünnung der ſalpeterſauren Flüſſigkeit mit Waſſer, Abdampfen, Wiederauflöſen in Waſſer, Filtriren und Concentriren aufgelöst und kryſtalliſirt nach einiger Zeit in glänzenden, vierſeitigen Nadeln mit ſchiefer Endfläche heraus. Sie ſchmeckt ſcharf ſauer, hinten-

3844. Es iſt hier, bei Beendigung dieſes Artikels, der Ort, eine ſehr einfache Methode anzugeben, mittelſt welcher es Wiggers (Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIII, 358) gelungen iſt, große Quantitäten von Terpenthinölhydrat, welches von Péligot und mir analyſirt und im fünften Bande beſchrieben worden iſt, darzuſtellen.

Man weiß, daß dieſe Verbindung entſteht, wenn waſſerhaltiges Terpenthinöl ſich ſelbſt überlaſſen wird, und beſonders wenn die Temperatur niedrig iſt, daher man im Winter beobachtet, daß die Flaſchen, worin man das Oel aufbewahrt, ſich damit überziehen; indeſſen iſt die Menge der auf dieſe Art erhaltenen Subſtanz immer ziemlich geringe.

Das Verfahren von Wiggers iſt ganz einfach; es beſteht darin, das Terpenthinöl mit einem Gemiſch von Alkohol und Salpeterſäure von 36° zuſammenzubringen. Deville, welcher den Verſuch von Wiggers wiederholt und beſtätiget hat, giebt folgende Verhältniſſe an, womit der Verſuch ſehr gut gelingt:

5 Theile Terpenthinöl,
4 Theile Alkohol,
1 Theil Salpeterſäure.

Bei Anwendung dieſer Verhältniſſe kann man in ziemlich kurzer Zeit eine beträchtliche Menge dieſes Hydrats erhalten, wodurch es möglich wird, daſſelbe näher zu unterſuchen.

Citronenöl.

Soubeiran und Capitaine, Journ. de Pharm. XXVI, 13; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIV, 317.

3845. Von dieſer Subſtanz haben wir ſchon im fünften Bande dieſes Werkes gehandelt; hier werden wir alſo nur noch Einiges zur Ergänzung ihrer Geſchichte anführen. Man hat geſehen, daß, wenn man in abgekühltes Citronenöl ſalzſaures Gas ſtrömen läßt, bis es vollkommen damit geſättiget

---

nach intenſiv bitter. Sie ſchmilzt ſchwer und zerſetzt ſich ohne zu ſublimiren. Sie beſteht im freien Zuſtande aus $C_{28}\ H_{18}\ O_7 + Aq$; Kalk-, Blei- und Silberſalze werden davon nicht gefällt; mit Silberoxyd bildet ſie ein in ſchönen ſeidenglänzenden, büſchelförmigen Kryſtallen kryſtalliſirbares Salz. D. Ueberſ.

iſt, ſich bei hinreichend andauernder Abkühlung eine Menge feſten Camphers abſcheidet, deſſen Gewicht dasjenige des angewandten Oeles überſchreitet, während im Rückſtande eine gewiſſe Menge flüſſigen Camphers bleibt.

Der feſte Citronencampher iſt wegen der Leichtigkeit bemerkenswerth, womit er ſich zerſetzt. Das Oel, welches in dieſer Verbindung enthalten iſt, behält kein Anzeichen von Rotationsvermögen, welches das Citronenöl ſelbſt beſitzt.

Man weiß, daß wenn man den feſten Citronencampher durch Kalk bei einer Temperatur von ungefähr 180° zerſetzt, man eine ölige Subſtanz erhält, die ich mit dem Namen Citren bezeichnet habe. Dieſer Körper beſitzt einen minder angenehmen Citronengeruch als das urſprüngliche Oel; ſein ſpecifiſches Gewicht iſt ziemlich daſſelbe wie jenes des rectificirten Citronenöles. Der Siedepunkt befindet ſich bei 165° und bleibt ziemlich conſtant.

Es war wichtig, durch einen Verſuch das ſpec. Gewicht des Citronenöls im Dampfzuſtand zu beſtimmen, denn man weiß, daß das Atom dieſes Körpers im feſten Campher genau die Hälfte von jenem des Camphens in dem ihm entſprechenden Terpenthincampher iſt. Die von Soubeiran und Capitaine einerſeits und von Cahours anderſeits erhaltenen Zahlen beweiſen aber, daß das Citren im freien Zuſtande denſelben Verdichtungszuſtand beſitzt wie das Camphen, woraus folgt, daß vier Volumen Hydrochlorſäure vier Volumen Camphen und zwei Volumen Citren erfordern, um feſten Terpenthin- und Citronencampher zu bilden.

Wird das Citren wiederum mit ſalzſaurem Gas behandelt, ſo verhält es ſich ſcheinbar wie das Citronenöl ſelbſt; es färbt ſich und bildet zu gleicher Zeit einen feſten und einen flüſſigen Campher.

Der flüſſige Citronencampher wird bereitet, indem man die Flüſſigkeit, woraus ſich der feſte Campher abgeſchieden hat, einer Kälte von —10° ausſetzt; man befreit ihn hierauf von der überſchüßigen Säure und braunen Subſtanz, die ihn verunreiniget, durch Filtration über eine lange, in einer Röhre enthaltene Schichte reiner Thierkohle, die mit etwas Kreide bedeckt wird. Die Analyſe giebt aber immer Zahlen, die ſich

mit keiner atomiſtiſchen Zuſammenſetzung übereinſtimmen laſſen, obgleich er dieſelbe Zuſammenſetzung wie der feſte Campher zu haben ſcheint.

Wird der flüſſige Citronencampher mit Kalk zerſetzt, ſo liefert er einen Körper, der Citrilen genannt worden iſt und deſſen ſpec. Gewicht im flüſſigen Zuſtande 0,880 beträgt, folglich größer iſt als jenes des Citronenöles und Citrens. Sein Siedepunkt wechſelt zwiſchen 168 und 175°. Die Dichtheit ſeines Dampfes iſt die nämliche wie jene des Citrens; ebenſo hat er wie letzteres alles Rotationsvermögen auf das polariſirte Licht verloren.

Man ſieht aus dem Ganzen, daß das Citronenöl eine große Analogie mit dem Terpenthinöl hat. Beide liefern mit Salzſäure zwei Verbindungen, eine feſte und eine flüßige, welche iſomer ſind. Deſſen ungeachtet bemerkt man zwiſchen dieſen beiden Oelen einen weſentlichen Unterſchied. Während das Terpenthinöl im feſten Campher das Rotationsvermögen beibehält, welches es im iſolirten Zuſtande beſitzt, und dieſes Vermögen im flüſſigen Campher nicht verſchwunden, ſondern nur geſchwächt iſt, zeigt das Citronenöl in keiner ſeiner Verbindungen mit Salzſäure mehr die frühere Eigenſchaft, die Polariſationsebene des Lichtes nach Rechts abzulenken. Wenn es möglich iſt, anzunehmen, daß das Terpenthinöl ohne Veränderung ſich im feſten Campher befindet, ſo muß man zugeben, daß das Citronenöl in keiner ſeiner Verbindungen ſeinen urſprünglichen Molecularzuſtand beibehalten hat.

Wird Citronenöl unter den nämlichen Umſtänden wie das Terpenthinöl mit ſalpeterſäurehaltigem Alkohol vermiſcht, ſo giebt es eine mit dem Terpenthinölhydrat iſomorphe und iſomeriſche Subſtanz. Man kann zwiſchen beiden Körpern keinen phyſikaliſchen Unterſchied wahrnehmen, und es wäre möglich, daß ſie auch in chemiſcher Beziehung identiſch ſind. Dieſe beiden Oele bilden außerdem flüſſige Hydrate, welche bisher keiner Prüfung unterworfen worden ſind.

Pomeranzenöl.

J. Dumas, l'Institut. — Soubeiran und Capitaine, Journ. de Pharm. XXVI, 65; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIV, 319.

3846. Man gewinnt es durch Auspreſſen der Fruchtſchalen der Pomeranzen (der reifen Frucht von Citrus Aurantium); ſein Geruch iſt angenehm; es iſt gelblich und leichtflüſſig. Vor dem Reinigen iſt es vollkommen farblos und beſitzt ein ſpec. Gewicht von 0,835; gegen 180° kommt es ins Kochen, und beſitzt ein deutliches Rotationsvermögen nach Rechts. Dieſe Subſtanz giebt bei der Analyſe folgendes Reſultat:

C_{40}	1530	88,5
H_{32}	200	11,5
	1730	100,0.

Man ſieht alſo, daß dieſes Oel genau die Zuſammenſetzung des Citronenöles beſitzt. Außerdem geht aus den Zahlen, die man bei Beſtimmung der Dichtheit des Dampfes erhalten hat, hervor, daß ebenſo wie beim Citronenöl die Formel $C_{40}\ H_{32}$ vier Volumen Dampf entſpricht.

Das Pomeranzenöl giebt mit ſalzſaurem Gas feſten und flüßigen Campher. Davon iſt nur der erſtere unterſucht und mit dem Citronencampher identiſch gefunden worden. In der That iſt ſein Geruch der nämliche, und ebenſo ſeine Kryſtallform. Er ſchmilzt gleichfalls bei 50°, auch iſt er ſehr leicht zerſetzbar. Endlich iſt auch ſeine chemiſche Zuſammenſetzung die nämliche, denn er enthält:

C_{20}	765,0	57,97
H_{18}	112,5	8,51
Ch_2	442,6	33,52
	1320,1	100,00.

Der Pomeranzencampher beſitzt kein Rotationsvermögen.

Bergamottöl.

J. Dumas, l'Institut. — Ohme, Ann. d. Pharm. XXXI, 316 u. XXXVII, 197. — Soubeiran und Capitaine, Journ. d. Pharm. XXVI. 68 u. 509; auch Ann. d. Ch. u. Pharm. XXXIV, 321 u. XXXV, 313.

3847. Dieſes Oel wird durch Auspreſſen der Oberhaut der reifen Früchte der Bergamotten (Citrus Bergamium) gewonnen. Auf dieſe Weiſe bereitet, iſt es gelb; wird es aber durch Deſtillation mit Waſſer gereiniget, ſo erhält man es

vollkommen klar und farblos. Dieſes Oel beſitzt einen ſehr veränderlichen Kochpunkt. Der bei der Deſtillation zuerſt übergehende Theil beſitzt ungefähr ein ſpec. Gewicht von 0,850; das ſpec. Gew. des letztern Antheils iſt beiläufig 0,877. Das Rotationsvermögen beider Portionen iſt ebenfalls ſehr verſchieden.

Es bleibt noch zu beſtimmen, ob dieſes ſonderbare Reſultat von der Präexiſtenz zweier flüchtiger Oele im Bergamottöl, oder von der Veränderung herrührt, welche letzteres bei der Deſtillation mit Waſſer hätte erleiden können.

Die Zuſammenſetzung dieſer Subſtanz iſt die nämliche, wie jene des Citronenöles.

Das ſpec. Gewicht des Dampfes vom zuerſt überdeſtillirten Bergamottöl iſt ebenfalls daſſelbe wie jenes des Citronenöles. *)

---

*) Wir wollen die Geſchichte des Bergamottöles mit den Unterſuchungen Ohme's, ſo wie mit den neueren Verſuchen von Soubeiran und Capitaine ergänzen. Es geht aus dieſen Unterſuchungen hervor, daß das Bergamottöl eine gewiſſe Menge Sauerſtoff enthält, die für die verſchiedenen, bei der Deſtillation übergehenden Antheile ſehr verſchieden iſt, und von 2,6 bis 16,14 Proc. wechſelt. Ohme analyſirte eine Portion, welche als ein Hydrat des Citronenöles angeſehen werden kann, und wofür die Formel $3 C_{20} H_{16} + 2 H_2O$ paßt. Soubeiran und Capitaine glauben, daß das Bergamottöl ein oder zwei Oele aus der Klaſſe des Camphens ($C_{20} H_{16}$) nebſt einem Hydrat, deſſen Zuſammenſetzung noch unbekannt iſt, enthält, und wahrſcheinlich auch noch eine kleine Quantität eines ſauerſtoffhaltigen Oels, das durch Abſorption von atmoſphäriſchem Sauerſtoff entſtanden iſt. In der That ſetzt das Bergamottöl einen weißen, in Alkohol löslichen und daraus kryſtalliſirbaren, in der Wärme ſchmelzbaren, geruch- und geſchmackloſen Körper ab, der von Ohme Bergapten genannt und von ihm und auch von Mulder (Ann. d. Pharm. XXXI, 70) analyſirt worden iſt. Daſſelbe beſteht aus $C_6 H_2 O$, welche Zuſammenſetzung auch ausgedrückt werden kann durch $6 C_{20} H_6 O_3 + 2 H_2O$. Im Citronenöl bildet ſich ebenfalls ein weißer, kryſtalliniſcher Körper, welcher aber nach Mulder eine andere Zuſammenſetzung hat, wofür am beſten die Formel $C_4 H_4 O$ paßt.

Dem Bergamottöl kann durch waſſerfreie Phosphorſäure das Waſſer entzogen werden, welches den Hydratzuſtand bedingt. Das über der Säure ſchwimmende und rectificirte Oel hat nicht mehr den Geruch des Bergamottöls, ſondern riecht dem Tereben ähnlich, womit es auch gleich zuſammengeſetzt iſt. Auch beſitzt es die Eigenſchaft, ſich mit Salzſäure zu verbinden.

Elemiöl.

Bonaſtre, Journ. de Pharm. VIII, 388; auch Trommsd. n. Journ. d. Pharm. VII, No. 1. 368. — Stenhouſe, Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXX, 304. — Deville, Comptes rend. 1841, 22; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XL, 328.

3848. Die Gegenwart dieſes ätheriſchen Oeles im Elemiharze iſt von Bonaſtre angegeben worden, welcher daſſelbe durch Deſtillation dieſes Harzes mit Waſſer erhalten hat. Es beſitzt nach Deville und Stenhouſe die Zuſammenſetzung des Citronen- und Terpenthinöles. Ich habe daſſelbe Reſultat erhalten.

Dieſe Subſtanz iſt flüſſig, farblos, vollkommen klar und gleichartig. Das ſpec. Gewicht iſt 0,849, das Brechungsvermögen 1,472, der Kochpunkt bei 174°; dieſes ätheriſche Oel gehört zu jenen, welche ein ſehr beträchtliches Rotationsvermögen nach Links beſitzen. Bei der Analyſe giebt es Zahlen, welche mit der nach ſeinem Atomgewicht angenommenen Formel $C_{20} H_{16}$ übereinſtimmen.

Das Elemiöl abſorbirt eine beträchtliche Menge ſalzſauren Gaſes und bildet zwei künſtliche Campher, einen feſten, den man in reichlicher Menge erhält, und einen flüſſigen. Dieſe beiden Subſtanzen ſind iſomeriſch und haben folgende Zuſammenſetzung:

C_{20}	765,0	57,97
H_{18}	112,5	8,51
Cl_2	442,6	33,52
	1320,1	100,00.

Das Elemiöl findet ſich im Elemiharz ganz gebildet vor; dieſes aber iſt ein Produkt von ſehr veränderlicher Conſiſtenz und ſehr wechſelnden Eigenſchaften; es giebt davon ſehr harte Sorten, welche bei der Deſtillation wenig ätheriſches Oel liefern, und hingegen auch wieder ſehr weiche, klebrige und an flüchti-

---

Ein zweiter Theil des Oeles verbindet ſich mit der Phosphorſäure, die zur Entwäſſerung dient, zu einer den Aetherſäuren analogen Säure (acide phospho-bergamique), die, ähnlich wie dieſe, mit Kalk und Bleioxyd in Waſſer lösliche Salze bildet. Das Bergamottöl bildet mit ſalzſaurem Gas nur eine flüſſige Verbindung, die mit dem flüſſigen Citronencampher iſomer zu ſeyn ſcheint. D. Ueberſ.

gem Princip reichere. Dieß erklärt die ziemlich großen Verſchiedenheiten in den von verſchiedenen Experimentatoren erhaltenen Mengen.

Pfefferöl.

J. Dumas, l'Institute; auch Ann. d. Pharm. XV, 159. — Soubeiran und Capitaine, Journ. de Pharm. XXVI, 83; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIV, 326.

3849. Dieſes Oel wird aus dem gewöhnlichen Pfeffer (Piper nigrum) erhalten. Es iſt im friſchen Zuſtande klar und farblos; nach und nach aber wird es gelblich. Sein Geruch iſt jenem des Pfeffers ähnlich, beſitzt aber nicht den brennenden Geſchmack des letzteren. Wenn es mit ſalzhaltigem Waſſer rectificirt und über geſchmolzenem Chlorcalcium entwäſſert worden iſt, ſieht es vollkommen farblos und ſehr flüſſig aus. Sein ſpec. Gewicht beträgt 0,864. Sein Siedpunkt befindet ſich zwiſchen 167 und 170°. Ich habe gefunden, daß dieſes Oel Kohlenſtoff und Waſſerſtoff in demſelben Verhältniſſe wie das Terpenthinöl enthält. Die Dichtheit des Dampfes iſt nach Soubeiran und Capitaine ebenfalls die nämliche wie die des letzteren Oeles.

Läßt man trocknes ſalzſaures Gas in Pfefferöl gehen, ſo abſorbirt dieſes eine große Menge davon und färbt ſich wie alle analogen Oele; allein man nimmt nie ein Zeichen von Kryſtalliſation wahr. Der flüſſige Pfeffercampher wird leicht gereiniget, wenn man ihn durch eine mit etwas Kreide bedeckte Schichte von Kohle filtrirt; er wird dann ganz farblos. Die Analyſe dieſes Körpers führt zu keiner zuläſſigen Formel. Vielleicht enthält er zwei verſchiedene ätheriſche Oele, welche nicht dieſelbe Sättigungscapacität beſitzen; oder noch ein beſonderes Oel, welches ſich nicht mit Salzſäure verbindet.

Cubebenöl.

Soubeiran und Capitaine, Journ. de Pharm. XXVI, 73; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIV, 323.

3850. Das rectificirte Cubebenöl beſitzt eine ziemlich zähe Conſistenz. Sein ſpec. Gewicht iſt 0,929. Deſtillirt man es

in einer gläſernen Retorte über freiem Feuer, ſo ſteigt der Thermometer im kochenden Oel bald auf 250° und bleibt ziemlich lang zwiſchen 250 und 260°; ſpäter erhöht ſich die Temperatur noch mehr, und das Oel färbt ſich. Es hinterläßt bei der Deſtillation einen ſchwarzen und dicken Rückſtand von verändertem Oel, weßhalb man die Dichtheit ſeines Dampfes nicht beſtimmen kann.

Dieſe Deſtillation bietet einen bemerkenswerthen Umſtand dar. Obgleich das Oel mehrere Tage lang mit Chlorcalcium bei einer Temperatur von 40 bis 45° in Berührung geweſen iſt, ſo ſind doch die bei nachheriger Deſtillation zuerſt übergehenden Theile mit einigen Waſſertropfen gemengt, die ziemlich lange mit übergehen. Sicherlich enthält das Oel ein Hydrat, welches vom Chlorcalcium nicht zerſetzt wird. In der That, trocknet man dieſes erſte Deſtillationsprodukt, worin einige Waſſertropfen ſich befinden, gleich mit Chlorcalcium, ſo hat das erhaltene Oel nur ein ſpec. Gewicht von 0,919 und eine minder dicke Conſistenz.

Die Zuſammenſetzung des Cubebenöls iſt genau dieſelbe wie jene des Terpenthinöles, nämlich:

Kohlenſtoff . . .	88,5
Waſſerſtoff . . .	11,5
	100,0.

Dieſe Identität in der Zuſammenſetzung wird vollkommen beſtätiget durch jene des Camphers, der daraus mit Salzſäure erhalten wird.

Setzt man das Cubebenöl der Einwirkung des ſalzſauren Gaſes aus, ſo trübt es ſich bald und färbt ſich ſpäter dunkel rothbraun. Zuletzt geſteht es zu einer kryſtalliniſchen Maſſe, welche durch Auspreſſen und wiederholtes Auflöſen in Alkohol vollkommen deutliche Kryſtalle giebt.

Der Cubebencampher bildet lange, ſchiefe rectanguläre Prismen. Er beſitzt weder Geſchmack noch Geruch; Alkohol löst ihn in der Kälte ziemlich gut auf. Eine warm bereitete Auflöſung geſteht beim Erkalten zu einer Maſſe. Wird er im Waſſerbad erwärmt, ſo ſchmilzt er bei 131°.

Die Flüſſigkeit, woraus ſich der kryſtalliſirte Cubebencampher abſcheidet, ſetzt nichts mehr davon ab, wenn ſie eine Stunde lang in ein Kältegemiſch von —10° geſtellt wird.

Sie iſt dann beinahe ſchwarz, riecht nach Caſtoreum und Cubeben und läßt ſich durch kein Mittel bleichen.

Der künſtliche Cubebencampher giebt:

Cubeben	Kohlenſtoff . .	30 At. . .	1146,52	= 74,01
	Waſſerſtoff . .	24 At. . .	149,75	
	Chlor	2 At. . .	442,65	= 25,99
	Waſſerſtoff . .	2 At. . .	12,48	
			1751,40.	100,00.

Das flüchtige Cubebenöl iſt, obwohl es dieſelbe Menge Kohlenſtoff und Waſſerſtoff wie das Terpenthin- und Citronenöl enthält, doch von dieſen durch die atomiſtiſche Zuſammenſetzung verſchieden, welche ſich genau in der Mitte befindet. Ein Atom Cubebenöl nämlich, wie es von der Sättigungscapacität abgeleitet wird, beſteht aus 30 Atom Kohlenſtoff und 24 Atom Waſſerſtoff:

C_{30} . . .	1146,525 . . .	88,5
H_{24} . . .	149,754 . . .	11,5
	1296,279.	100,0.

Das Cubebenöl lenkt die Polariſationsebene nach Links ab, wie das Terpenthinöl, nur ein wenig ſchwächer.

In der kryſtalliſirten Verbindung mit Salzſäure behält das flüchtige Cubebenöl ein Ablenkungsvermögen nach derſelben Richtung, nur iſt es vermehrt.

Wachholderöl.

Blanchet, Ann. d. Pharm. VII, 165. — J. Dumas, l'Institut; auch Ann. d. Pharm. XV, 159. — Soubeiran und Capitaine, Journ. de Pharm. XXVI, 78; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIV, 324. — A. Laurent, Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences.

3851. Ich habe das Sevenbaumöl, welches aus Juniperus Sabina erhalten wird, analyſirt, und gefunden, daß es dieſelbe Zuſammenſetzung wie das Terpenthinöl beſitzt.

Das Wachholderöl aus den Beeren von Juniperus communis beſitzt eine leicht citronengelbe Farbe. Rectificirt man es mit Waſſer, ſo beſtehen die erſten Vierfünftel, welche übergehen, aus einem vollkommen farbloſen Oel. Das ſpäter über-

deſtillirende hat dann eine leicht citronengelbe Farbe, und in der Blaſe bleibt ein wenig dickes Oel zurück.

Die beiden Deſtillate haben, wenn ſie mit Chlorcalcium entwäſſert ſind, eine gleiche Zuſammenſetzung. Das gelbliche Oel, welches das zweite Deſtillationsprodukt darſtellt, hat nach dem Entwäſſern durch Chlorcalcium ein ſpec. Gewicht von 0,881. Dasjenige des weißen Oeles iſt 0,855. Es beginnt bei 155° zu kochen, aber der Thermometer ſteigt bis auf 163°, wo er ſtationär bleibt.

Blanchet hat gefunden, daß das Wachholderöl dieſelbe Zuſammenſetzung beſitzt wie das Terpenthinöl. Nach Soubeiran und Capitaine iſt die Dichtheit ſeines Dampfes = 4,834, mithin ebenfalls dieſelbe wie jene des Terpenthinöles.

Läßt man in Wachholderöl trocknes ſalzſaures Gas gehen, ſo färbt es ſich, allein es ſetzt nach dem Ueberſättigen mit Salzſäure ſelbſt bei einer Kälte von —20° keinen feſten Campher ab. Wird die freie Säure mit Kreide abgeſtumpft, ſo bildet ſich ebenfalls nichts Feſtes darin. Indeſſen enthält es eine große Menge Säure chemiſch gebunden, ſo daß alſo das Wachholderöl nur eine flüſſige ſalzſaure Verbindung zu bilden ſcheint, welche enthält:

Kohlenſtoff . . .	66,16
Waſſerſtoff . . .	9,09
Chlor	24,75
	100,00.

Dieſer Campher hätte alſo eine ähnliche Zuſammenſetzung wie der Cubebencampher, nämlich:

Juniperilen . . .	1296,27	74,01
Salzſäure . . .	455,13	25,99
	1751,40	100,00,

was der Formel $C_{30}\ H_{24}\ Ch_2\ H_2$ entſpricht.

Man hat dem Radikal des künſtlichen Wachholdercamphers den Namen Juniperilen oder Junipen gegeben, der an ſeine Eigenſchaft, ſich mit ſalzſaurem Gas zu verbinden und einen flüſſigen Campher zu bilden, erinnert.

Das Wachholderöl beſitzt ein Rotationsvermögen nach Rechts, allein in einem geringeren Grade als das Terpenthinöl.

Anethen. Anethène.

A. Cahours, Ann. de Chem. et de Phys., 3. série, II, 305; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XLI, 56.

3852. Mit dieſem Namen wollen wir den flüchtigeren Theil des Fenchelöles (essence de fenouil amer) bezeichnen. Dieſe Subſtanz, welche ſehr ſchwierig vollſtändig zu reinigen iſt, hat die nämliche Zuſammenſetzung als das Citronen- und Terpenthinöl. Sie kocht bei 190° und enthält:

C_{60} . . .	2250	88,23
H_{48} . . .	300	11,77
	2550	100,00.

Leitet man in dieſes Oel langſam einen Strom Stickoxyd, ſo verdickt es ſich, wird trübe, und durch Alkohol von 0,80 wird daraus eine weiße ſeidenartige Materie gefällt, die man durch wiederholtes Waſchen mit dieſer Flüſſigkeit reiniget.

Dieſe Subſtanz iſt in reinem Zuſtande feſt, weiß, in feinen, ſeidenartigen Nadeln kryſtalliſirt; bei 100° verändert ſie ſich; ſie wird gelb und bei etwas höherer Temperatur vollſtändig zerſetzt; in Alkohol von 0,80 iſt ſie kaum löslich, ein wenig leichter löst ſie ſich in abſolutem Alkohol, auch in Aether iſt ſie ziemlich löslich. Von concentrirter Kalilauge wird ſie ebenfalls gelöst; Säuren ſchlagen ſie aus dieſer Auflöſung wieder nieder.

Sie beſitzt nach Cahours folgende Zuſammenſetzung:

C_{60} . . .	2250 . . .	55,44
H_{48} . . .	300 . . .	7,39
Az_{8} . . .	708 . . .	17,44
O_{8}	800 . . .	19,73
	4058	100,00.

Es folgt hieraus, daß dieſe Subſtanz betrachtet werden kann als eine Verbindung von Stickoxyd mit einem Kohlenwaſſerſtoff, welcher mit dem Terpenthinöl iſomer iſt, und folglich dem künſtlichen Terpenthin- und Citronencampher analog wäre.

Valeren. Valérène.

Karl Gerhardt, Annal. d. Chem. u. Pharm. XLV, 29.

3853. Das friſche und rectificirte neutrale Baldrianöl beſteht aus zwei Oelen, einem ſauerſtoffhaltigen, welches wir ſpäter betrachten wollen, und einem nur aus Kohlenſtoff und Waſſerſtoff zuſammengeſetzten, welches dieſe Elemente in dem nämlichen Verhältniß wie das Terpenthinöl enthält. Dieſe letztere Subſtanz, welche Gerhardt Valeren genannt hat, iſt ungefärbt, leichter als Waſſer, von aromatiſchem, ziemlich angenehmem Geruch, der von jenem des Baldrians ganz verſchieden iſt.

Dieſe Materie iſt von jener Gruppe der Oele, wohin das Terpenthin- und Citronenöl gehören, weſentlich dadurch verſchieden, daß ſie ſogar von rauchender Salpeterſäure nicht ſtark angegriffen wird. Bei dieſer Reaction bildet ſich keine harzartige Subſtanz wie aus den anderen Oelen, ſondern ein Körper, der alle Eigenſchaften des Laurineencamphers beſitzt. Rauchende Schwefelſäure löst dieſes Oel mit dunkelrother Farbe auf; läßt man ſie 24 Stunden lang darauf wirken, und verdünnt man hierauf das Gemiſch mit Waſſer, ſo ſcheidet ſich nur eine geringe Menge Oel aus; neutraliſirt man dann die ſaure Flüſſigkeit mit kohlenſaurem Baryt, ſo erhält man ein lösliches Salz dieſer Baſis.

Die übrigen Eigenſchaften dieſer Subſtanz ſind noch nicht ſtudirt worden. *)

*) In der oben angeführten Abhandlung, welche Gerhardt erſt vor kurzer Zeit bekannt gemacht hat, ſind die weiteren Eigenſchaften dieſes Oeles angegeben. Dasſelbe wird nun Borneen genannt, weil es durch Aufnahme der Elemente des Waſſers in Borneocampher (Borneol) ſich verwandelt.

Das Borneen wird erhalten, wenn man die bei der Deſtillation des Baldrianöles zuerſt übergehenden Portionen der Einwirkung des ſchmelzenden Kalis in einer tubulirten Retorte unterwirft, wo es als farbloſes Oel übergeht, deſſen Geruch an den des Terpenthinöles erinnert, nur angenehmer iſt. Dieſer Kohlenwaſſerſtoff hält gewöhnlich Borneocampher aufgelöst, der ſich unter Mitwirkung von Feuchtigkeit darin bildet und an den Wänden der Flaſchen ſich abſetzt, wenn die oberen Schichten ſich verdampfen. Durch oft wiederholte Rectificationen kann er davon befreit werden.

Cymen. Cymène.

Gerhardt und Cahours, Annal. de Chim. et de Phys., 3. série, I, 102; auch Annal. der Chem. u. Pharm. XXXVIII, 101.

3854. Dieſer Stoff, welcher das Cuminöl im römiſchen Kümmelöl (Oleum Cumini Cymini) beſtändig begleitet, kann davon durch bloße Deſtillation nicht rein abgeſchieden werden. Obſchon er viel flüchtiger iſt als der ſauerſtoffhaltige Beſtandtheil dieſes Oeles, ſo nimmt er doch immer eine gewiſſe Menge davon mit, ſo daß man zu ſeiner Iſolirung folgendes Mittel anwenden muß.

Daſſelbe beſteht in der Rectification der zuerſt bei der Deſtillation des römiſchen Kümmelöles übergegangenen Portionen über ſchmelzendes Kali. Das Kali hält dann alles Cuminol als Cuminſäure zurück, während das Cymen vollkommen rein übergeht.

Das auf dieſe Weiſe erhaltene Cymen ſtellt eine farbloſe, das Licht ſtark brechende, ſehr angenehm citronenartig riechende Flüſſigkeit dar. Es ſiedet bei 165°, deſtillirt unverändert über und iſt im Allgemeinen beſtändiger als Cuminol.

Es iſt unveränderlich an der Luft, unauflöslich in Waſſer, leicht löslich hingegen in Alkohol, Aether und ätheriſchen Oelen.

Von concentrirter Schwefelſäure wird es in der Kälte nicht angegriffen, rauchende Schwefelſäure löst es mit dunkelrother Farbe und ohne Entwicklung von ſchwefliger Säure auf, wenn man eine Erhitzung vermeidet. Es entſteht dabei eine wirkliche Verbindung zwiſchen Cymen und Schwefelſäure, welche alle Eigenſchaften der Aetherſäuren beſitzt. Waſſer löst dieſe Verbindung auf, indem dabei die rothe Farbe verſchwindet.

Der Siedpunkt des Borneens iſt conſtant bei 160°. Es abſorbirt ſalzſaures Gas unter Bildung einer kryſtalliſirten Verbindung; mit überſchüſſigem Brom wird es dickflüſſiger und gelb, unter Entwicklung von Bromwaſſerſtoffſäure. Vom ſchmelzenden Kali wird es nicht zerſetzt, bei längerer Berührung mit Kalilauge aber verwandelt es ſich in Borneocampher; Zuſatz von Alkohol begünſtiget dieſe Umwandlung ſehr. Die Dichtheit des Borneendampfes beträgt 4,66. Durch Salpeterſäure wird das Borneen nicht direct in den Campher der Laurineen umgewandelt, ſondern nur, wenn es Borneocampher enthält, oder ſich zuvor in dieſen verwandelt hat, dann erſt bildet ſich aus dieſem durch den oxydirenden Einfluß der Salpeterſäure Laurineencampher. D. Ueberſ.

Salpeterſäure von mittlerer Concentration greift das Cymen in der Kälte nicht an, erwärmt man aber das Gemeng, ſo entwickeln ſich ſalpetrige Dämpfe, und das Cymen verwandelt ſich nach und nach in eine beſondere Säure, die beim Erkalten als käſige Maſſe herausfällt. Dieſe Säure iſt ziemlich löslich in Waſſer, Alkohol und Aether, und kryſtalliſirt nur ſehr ſchwierig. In der Wärme zerſetzt ſie ſich zum Theil und ſublimirt theilweiſe in Form außerordentlich feiner und leichter Nadeln oder wolliger Flocken.

Rauchende Salpeterſäure greift das Cymen lebhaft an unter Bildung derſelben Säure und eines gelben Harzes,

Aetzkali, in welcher Form es auch angewendet werden möge, iſt ohne Wirkung auf Cymen.

Chlor und Brom greifen dieſen Körper ſchon in der Kälte unter Entwicklung von Chlor- und Bromwaſſerſtoffſäure an; es entſteht ein chlor- oder bromhaltiger Körper, der ſich bei der Deſtillation zerſetzt.

Das Cymen enthält:

C_{40}	. . . . .	1500,0	89,5
H_{28}	. . . . .	175,0	10,5
		1675,0	100,0.

Dieſe Zuſammenſetzung ſtimmt ſehr gut mit dem ſpec. Gewicht des Cymendampfes überein, welches 4,69 beträgt.

Das Cymen beſitzt alſo dieſelbe Zuſammenſetzung und den nämlichen Verdichtungszuſtand wie das Produkt, welches bei der Reaction der waſſerfreien Phosphorſäure auf Campher erhalten wird; es iſt gleichfalls iſomer mit dem Körper, der kürzlich von Deville erhalten worden iſt, indem er bei erhöhter Temperatur Terpenthinöl durch Kohlenſäure zerſetzte.

Betrachtet man die Zuſammenſetzung des Cymens und jene des Cuminols, ſo könnte man glauben, daß dieſe beiden Körper gleichzeitig durch Waſſerzerſetzung bei Gegenwart eines Stoffes C_{40} H_{24} entſtanden ſeyen, welcher letztere die Elemente deſſelben aufgenommen hätte, ähnlich wie das Bittermandelöl nach den Verſuchen von Frémy. Man weiß in der That, daß dieſes bei der Einwirkung von wäſſerigem Aetzkali

und bei Abſchluß von Luft zwei Atome Waſſer aufnimmt, zur Bildung von:

$C_{28}\,H_{12}\,O_2 + H_4$ = einem eigenthümlichen Oel und
$C_{28}\,H_{12}\,O_2 + O_2$ = Benzoëſäure.

Man hätte alſo gleichfalls:

$C_{40}\,H_{24} + H_4$ = Cymen und
$C_{40}\,H_{24} + O_2$ = Cuminol.

Man könnte ſogar dieſe beiden Körper als ein und derſelben Reihe angehörend betrachten, denn $C_{40}\,H_{24}\,O_2$ iſt eigentlich nichts anderes als $C_{40}\,H_{28}$, worin zwei Aequivalente Waſſerſtoff durch zwei Aequivalente Sauerſtoff erſetzt ſind. Durch eine oxydirende Wirkung ſollte man alſo das Cymen in Cuminol oder in Cuminſäure umwandeln können; allein bis jetzt hat man keinen dieſer beiden Körper weder durch Anwendung von Salpeterſäure, noch durch jene eines Gemenges von Schwefelſäure und doppeltchromſaurem Kali erhalten können.

3855. **Cymenſchwefelſäure. Acide sulfo-cymenique.** Man erhält dieſe Säure leicht durch Auflöſen von Cymen in rauchender Schwefelſäure. Die Auflöſung geht ſchon bei gewöhnlicher Temperatur vor ſich. Vermeidet man einen zu großen Ueberſchuß von Schwefelſäure und kühlt man das Gefäß, in welchem die Miſchung gemacht wird, ab, ſo entwickelt ſich keine Spur von ſchwefliger Säure, obſchon ſich die Flüſſigkeit ſtark färbt. Setzt man hierauf Waſſer hinzu, ſo verſchwindet die Färbung, und es löst ſich das Ganze ohne Rückſtand auf. Beim längeren Stehen der Auflöſung ſcheidet ſich indeſſen eine kleine Menge einer ölartigen Materie aus, deren Bildung man aber vermeiden kann, wenn man die Flüſſigkeit ſogleich mit kohlenſaurem Baryt ſättiget. Der kohlenſaure Baryt bildet einen Niederſchlag von ſchwefelſaurem Baryt, während ſich zugleich ein lösliches Barytſalz bildet. Dieſes letztere wird durch Concentration der Flüſſigkeit in ſtark perlmutterartig glänzenden Schuppen erhalten. Es kryſtalliſirt ſelbſt ſo leicht, daß ſeine Auflöſung beim Erkalten zu einer Maſſe geſteht, wenn ſie gehörig concentrirt iſt.

Dieſes Salz beſteht aus:

C_{40}	1500,0	42,6
H_{26}	162,5	4,6
Ba	856,8	24,4
S_2	402,3	11,4
O_6	600,0	17,1
	3521,6	100,0.

Der cymenſchwefelſaure Baryt iſt iſomer mit dem von Delalande dargeſtellten camphenſchwefelſauren. Er iſt, wie dieſer, leicht löslich in Waſſer, Alkohol und Aether, und beſitzt einen zuerſt bitteren, hintennach widerlich ſüßlichen Geſchmack. Seine Auflöſung kann ohne Zerſetzung gekocht werden.

Die übrigen cymenſchwefelſauren Salze ſind alle im Waſſer leicht löslich. Die Löſung des Barytſalzes bringt keinen Niederſchlag hervor in den Auflöſungen von eſſigſaurem Blei, Queckſilberchlorid, ſalpeterſaurem Silber, Eiſenchlorid und ſalpeterſaurem Kupferoxyd.

Was wir in dieſem Kapitel geſagt haben, genügt, um dieſe Gruppe von Verbindungen vollkommen zu charakteriſiren. Es giebt noch eine große Zahl von Stoffen, welche ſich ſowohl durch ihre Zuſammenſetzung als auch durch die Geſammtheit ihrer Eigenſchaften an die vorhergehenden reihen; ſo finden wir im Gewürznelken- und Pimentöl außer einem ſauren Oel eine Subſtanz, welche die nämliche Zuſammenſetzung wie das Terpenthinöl beſitzt. Der Campher giebt, wenn er mit waſſerfreier Phosphorſäure der Deſtillation unterworfen wird, ine Verbindung, welche ganz mit dem Cymen, ꝛc. übereinzuſtimmen ſcheint.

Wir begnügen uns hier mit der Anführung dieſer Stoffe, und werden einiges Nähere darüber bei der Beſchreibung der Produkte ſagen, worin ſie vorkommen, oder woraus ſie unter Einfluß chemiſcher Reactionen entſtehen.

III. Kapitel.

Alkohole.

In dieſem Kapitel wollen wir eine Klaſſe intereſſanter Verbindungen betrachten, deren Zahl in den letzten Jahren ſich bedeutend vergrößert hat, und welche ſich durch die Geſammtheit ihrer Reactionen dem gewöhnlichen Alkohol anreihen.

Kartoffelfuſelöl.

Pelletan, Ann. de chim. et de phys. XXX, 221; auch Trommsd. n. Journ. XII, No. 1, 135. — J. Dumas, Ann. de chim. et de phys. LVI, 214; auch Pogg. Ann. XXXIV, 335; auch Ann. d. Pharm. XIII, 80. — A. Cahours, Ann. de chim. et de phys. LXX, 81; auch Ann. d. Pharm. XXX, 288. — J. Dumas u. J. S. Stas, Ann. de chim. et de phys. LXXIII, 128; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXV, 143. — A. Cahours, Ann. de chim. et de phys. LXXV, 193; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVII, 164. — Gaultier de Claubry, Compt. rend. XV. No. 4, 171; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIV, 127. — Balard, nicht veröffentlichte Beobachtungen.

3856. Jedermann weiß, daß der Fruchtbranntwein und der Kartoffelbranntwein einen unangenehmen Geruch und Geſchmack beſitzen, deſſen Urſache lange unbekannt geblieben iſt. Gegenwärtig iſt es außer Zweifel geſetzt, daß ein beſonderes Oel, welches ſich bei der Rectification der genannten Branntweine abſcheidet, den Stoff darſtellt, der ihnen dieſen fuſeligen Geruch und Geſchmack mittheilt.

Mit dem Studium dieſes Stoffes haben ſich viele Chemiker beſchäftiget. Scheele hat zuerſt ſeine Gegenwart im Fruchtbranntwein dargethan; er hat beobachtet, daß er ſich daraus in der Kälte abſcheidet, und daß, wenn er einmal iſo-

lirt iſt, reinen Weingeiſt, wenn er in dieſem aufgelöst wird, fuſelig machen kann.

Fourcroy und Vauquelin haben bewieſen, daß dieſes Oel kein Produkt der Gährung iſt, wie einige geglaubt haben, ſondern im Gegentheil ganz gebildet z. B. in der Gerſte enthalten ſey, die, nachdem ſie durch Auswaſchen mit Waſſer erſchöpft iſt, ihr Oel dann dem reinen Alkohol abtrete. Später hat Payen das Organ kennen gelehrt, welches, wenigſtens in den Kartoffeln, der Sitz dieſes Oeles wäre. Es wäre dieß das Stärkmehl, und die Hüllenſubſtanz des Stärkmehls allein, welche dieſe ölige Subſtanz einſchließen würde. Indeſſen iſt es wahrſcheinlicher geworden, daß ſich dieſes Oel bei der Gährung ſelbſt bilde.*)

Was zuerſt die Natur und Zuſammenſetzung des Kartoffelfuſelöles anbelangt, ſo iſt dieſe von Cahours vollſtändig aufgeklärt worden. Dieſe merkwürdige Subſtanz reiht ſich in die Klaſſe der am beſten beſtimmten unmittelbaren Stoffe, und man muß ſie als einen beſonderen Alkohol betrachten, der dem gewöhnlichen Alkohol analog iſt und deßhalb zur intereſſanten Reihe gehört, in der ſich dieſer letztere Körper, der Holzgeiſt und das Aethal befinden.

Im Kartoffelfuſelöl und den daraus entſtehenden Verbindungen muß die Exiſtenz eines beſonderen Radikals, $C_{20}\ H_{20}$, angenommen werden, welches man leicht im iſolirten Zuſtande erhalten kann. Iſt die Exiſtenz dieſes Radikals einmal angenommen, ſo laſſen ſich die Verbindungen deſſelben auf eine klare und leichte Weiſe in Formeln darſtellen, nämlich:

$C_{20}\ H_{20}$, Amylen.

$C_{20}\ H_{20}$, $H_4\ O_2$, Bihydrat, oder Kartoffelfuſelöl.

$C_{20}\ H_{20}$, $Br_2\ H_2$, Bromwaſſerſtoff-Amylen.

$C_{20}\ H_{20}$, $J_2\ H_2$, Jodwaſſerſtoff-Amylen.

$2\,SO_3$, $C_{20}\ H_{20}$, H_2O, doppeltſchwefelſaures Amylen, der Aetherſchwefelſäure entſprechend.

---

*) Gaultier de Claubry hat das Fuſelöl unterſucht, welches bei den Rectificationen des Weingeiſtes aus Runkelrübenmelaſſe erhalten wird, und hat gefunden, daß dasſelbe, vollſtändig gereiniget, mit dem Kartoffelfuſelöl identiſch iſt. Anders aber verhält ſich das Fuſelöl aus Getreidebranntwein, wovon ſpäter die Rede ſeyn wird. D. Ueberſ.

SO_4, $BaO + SO_3$, C_{20} H_{20}, $H_2O + H_4$ O_2, ſchwefel-amylenſaurer Baryt.

C_8 H_6 O_3, C_{20} H_{20}, H_2O, eſſigſaures Amylen.

Amylen. Amylène.

3857. Das Amylen ſtellt nach Cahours eine klare, farbloſe Flüſſigkeit, von eigenthümlichem aromatiſchem Geruch dar, welche ölartig, leichter als Waſſer iſt und bei 160° ſiedet.

Daſſelbe wird durch mehrmalige Deſtillation des Kartoffelfuſelöles über waſſerfreier Phosphorſäure erhalten. Wird das Produkt zuletzt für ſich, ohne Säurezuſatz deſtillirt, ſo bekommt man eine reine Subſtanz.

Die Analyſe dieſes Körpers hat bewieſen, daß derſelbe ein wirklicher Kohlenwaſſerſtoff von derſelben Zuſammenſetzung wie das Methylen und ölbildende Gas und von dieſen letzteren nur durch die Verdichtungsweiſe ſeiner Elemente verſchieden iſt.

Er enthält:

Kohlenſtoff	85,95
Waſſerſtoff	14,05
	100,00.

Die Beſtimmung des ſpecifiſchen Gewichtes ſeines Dampfes würde zur Zahl 5,061 führen, die berechnete Dichtheit wäre 4,904.

In der That hat man:

20 Vol. Kohlenſtoff	8,432
20 Vol. Waſſerſtoff	1,376
	9,808

berechnete Dichtheit: $\frac{9,808}{2} = 4,904.$

Nach neuen Unterſuchungen von Balard wäre das Amylen fähig, ſich im Moment ſeiner Abſcheidung in mehrere ungleich flüchtige Kohlenwaſſerſtoffe zu trennen, welche durch eine gehörig geleitete Deſtillation iſolirt werden können.

Amylenhydrat oder Amylalkohol. Bihydrate d'Amylène, Alcool amylique.

(Kartoffelfuſelöl.)

3858. Das Kartoffelfuſelöl iſt eine ölartige, ſehr flüſſige, flüchtige Flüſſigkeit von ſtarkem Geruch und ſcharfem, brennen-

den Geſchmack. Wird es im Dampfzuſtande eingeathmet, ſo verurſacht es ein Drücken auf der Bruſt, ſtarken Huſten und Eingenommenſeyn des Kopfes. Es entzündet ſich nur ſchwierig und muß hiezu erwärmt werden, worauf es mit ſehr rein blauer Farbe brennt. Im reinen Zuſtande ſiedet es bei 132° unter einem Drucke von $0^{m},76$; ſein ſpec. Gewicht iſt 0,8184 bei 15°.

Wird dieſes Oel in einem lufthaltigen Gefäße, welches man häufig öffnet, zwei Jahre lang aufbewahrt, ſo erleidet es nur eine wenig bemerkbare Veränderung; es beſitzt nach dieſer Zeit eine nur ſchwach ſaure Reaction; beim Schütteln mit gebrannter Magneſia wird eine geringe Menge von dieſer Baſis darin aufgelöst. Läßt man das Magneſiaſalz bei gelinder Wärme verdampfen, ſo erhält man eine in Waſſer lösliche Maſſe von kryſtalliniſcher Struktur, welche beim Zerſetzen mit einer Säure eine ölartige Subſtanz entwickelt, die mit der Baldrianſäure viele Analogie hat.

Wird in Amylalkohol ſalzſaures Gas geleitet, ſo wird von dieſem ſchnell eine beträchtliche Menge unter Wärmeentwicklung und brauner Färbung der Maſſe abſorbirt. Concentrirte Schwefelſäure löst ihn bei gelinder Wärme unter violettrother Färbung auf, indem eine der Aetherſchwefelſäure analoge Verbindung entſteht. Bei der Deſtillation mit Phosphor, Brom oder Jod bilden ſich ätherartige Verbindungen. Läßt man einige Stunden lang trockenes Chlorgas hindurchgehen, ſo wird dieſes abſorbirt; das Oel erhitzt ſich, entwickelt eine große Menge Salzſäure und giebt ein dem Chloral ähnliches Produkt, das Chloramylal *). Wird es endlich mehrmals über waſſerfreie Phosphorſäure deſtillirt, ſo bildet ſich daraus ein flüchtiger Kohlenwaſſerſtoff.

Der Rückſtand von der Rectification des Weingeiſtes in den Kartoffelbranntweinbrennereien enthält dieſes Oel mit einer ziemlich großen Menge Alkohol gemiſcht, daher der Kochpunkt des rohen Oeles gewöhnlich zwiſchen 90° und 95° liegt. Um

*) Das Chloramylal beſteht aus $C_{20}\ H_{17}\ O_2\ Cl_3$, es iſt alſo bei ſeiner Bildung ein Theil des Waſſerſtoffs aus dem Kartoffelfuſelöl abgeſchieden worden, ohne durch eine gleiche Anzahl Aequivalente Chlors erſetzt zu werden. D. Ueberſ.

es zu reinigen, ſchüttelt man es wiederholt mit Waſſer, und deſtillirt es hierauf, bis ſein Kochpunkt auf 132° geſtiegen iſt; bei dieſem Zeitpunkt wird die Vorlage gewechſelt, wo man dann eine Flüſſigkeit erhält, deren Kochpunkt während der ganzen Dauer der Deſtillation ſich nicht mehr verändert. Eine neue Rectification giebt ein vollkommen reines Produkt, welches beſteht aus:

Kohlenſtoff	68,63
Waſſerſtoff	13,43
Sauerſtoff	17,94
	100,00.

Dieſe Analyſe führt zur Formel $C_{20}\ H_{24}\ O_2$. Nach den bei der Beſtimmung der Dampfdichtheit erhaltenen Zahlen entſpricht dieſe Formel vier Volumen Dampf. Da man dieſe Formel in $C_{20}\ H_{20}$, $H_4\ O_2$ zerlegen kann, ſo läßt ſich dieſe Subſtanz als aus einem mit dem ölbildenden Gas iſomeren Kohlenwaſſerſtoff und Waſſerdampf beſtehend betrachten. In der That iſt die durch den Verſuch erhaltene Dichtheit des Dampfes 3,147.

Die Rechnung würde geben:

20 Vol. Kohlenſtoffdampf	8,432
24 Vol. Waſſerſtoffdampf	1,654
2 Vol. Sauerſtoffdampf	2,205

$$\frac{12{,}291}{4} = 3{,}073.$$

Bei der Einwirkung der waſſerfreien Phosphorſäure auf Amylalkohol hat Balard nicht daſſelbe Reſultat erhalten wie Cahours; er hat ſtatt eines Kohlenwaſſerſtoffs von conſtantem Kochpunkt ein bei 60° ſiedendes Produkt bekommen, deſſen Siedpunkt aber allmählig wenigſtens bis auf 250° ſtieg. Die ſowohl bei dieſer äußerſten wie auch bei niedrigerer Temperatur geſammelten Produkte haben übrigens immer die Zuſammenſetzung des Doppelkohlenwaſſerſtoffs gehabt.

Dieſes Gemiſch von verſchiedenen flüchtigen, iſomeriſchen Kohlenwaſſerſtoffen kann auch durch Einwirkung von Schwefelſäure oder Chlorzink auf Amylalkohol erhalten werden.

Wird dieſer Alkohol mit einer Chlorzinklöſung von wenigſtens 70° nach dem Salzmeſſer geſchüttelt, ſo vermiſcht er ſich

nicht damit, ſondern ſcheidet ſich davon in der Ruhe leicht wieder ab; erwärmt man aber dieſe beiden Körper, ſo findet die Vermiſchung ſtatt, und die gebildete gleichartige Flüſſigkeit beginnt ungefähr bei 130° überzudeſtilliren. Rectificirt man das erhaltene Produkt, ſo erhöht ſich ſein Kochpunkt, nachdem er bei 60° angefangen, nach und nach bis auf 300°. Durch aufeinanderfolgende Deſtillationen des flüchtigſten Produktes erhält man eine Flüſſigkeit, deren Siedepunkt zwiſchen 35° und 39° liegt. Dieſe Flüſſigkeit, welche einen ſchwachen Knoblauchgeruch beſitzt, der ganz an jenen der Produkte der Zerſetzung des Kautſchuks in der Hitze erinnert, iſt ebenfalls ein mit dem Doppelkohlenwaſſerſtoff iſomerer Kohlenwaſſerſtoff, deſſen Dampf ein ſpec. Gewicht von 2,68 hat. Ein Kohlenwaſſerſtoff von der Zuſammenſetzung C_{20} H_{20}, deſſen Aequivalent 4 Volumen Dampf entſprechen würde, hätte ein ſpec. Gewicht von 2,45. Dieſer Kohlenwaſſerſtoff iſt alſo das wirkliche Amylen, das Analogon des ölbildenden Gaſes. In der That entſteht dieſes Produkt aus dem Chloramyläther, wenn man deſſen Dampf über ein bis auf 200° erwärmtes Gemeng von Kalk und Aetzkali gehen läßt, bei welchem Umſtande der Chlorwaſſerſtoffäther des gewöhnlichen Alkohols ſeinerſeits ölbildendes Gas giebt.

Behandelt man den Theil des Produktes, woraus man den vorhergehenden Kohlenwaſſerſtoff abgeſchieden hat, mit einer neuen Menge Chlorzink, und deſtillirt wieder in der Art, daß man das übergegangene Produkt auf das Chlorzink in der Retorte zurückgießt und rectificirt, damit kein Theil der Flüſſigkeit der Einwirkung entgehe, ſo ſammelt ſich nach und nach auf der Oberfläche der ſalzigen Flüſſigkeit eine ölartige Subſtanz, die ſich nicht mehr damit miſchen läßt. Der Kochpunkt dieſes Oeles iſt durchaus nicht conſtant, denn er hat bei den Verſuchen Balards zwiſchen 160 und 260° gewechſelt.

Die erſten Produkte enthalten eine Flüſſigkeit, die man in größerer Menge bei Anwendung von Schwefelſäure erhält und nur Amyläther zu ſeyn ſcheint; der größte Theil aber beſteht aus einem Gemiſch von mehreren iſomeriſchen Kohlenwaſſerſtoffen, die jenem analog ſind, welchen man durch Einwirkung waſſerfreier Phosphorſäure bekommt.

Wirkung der Schwefelſäure auf Kartoffelfuſelöl.

3859. Die Einwirkung der Schwefelſäure auf Amylalkohol iſt nach Balard noch complicirter als jene des Chlorzinks. Macht man ein Gemiſch von gleichen Volumen Amylalkohol, Schwefelſäure und Waſſer und erwärmt man bis zum Kochen, was ungefähr bei 140° eintritt, ſo kann man, ſelbſt wenn eine neue Menge Amylalkohol zum Erſatz des verflüchtigten hinzugeſetzt wird, eine Entwicklung von ſchwefliger Säure nicht vermeiden.

In der Retorte bleibt eine zähe Maſſe in ſehr reichlicher Menge; das Deſtillat enthält den ſehr flüchtigen Kohlenwaſſerſtoff, der auch mit Chlorzink erhalten wird, außerdem unzerſetzten Amylalkohol und die wenig flüchtigen, mit dem Doppelkohlenwaſſerſtoffe iſomeren Kohlenwaſſerſtoffe; allein der zwiſchen 165 und 175° überdeſtillirende Theil beſitzt eine dem Amylenmonohydrat ähnliche Zuſammenſetzung, womit auch das ſpec. Gewicht des Dampfes übereinſtimmt. Dieſe Verbindung, welche, wie der gewöhnliche Aether, 2 Volumen Dampf giebt, verdiente alſo ein näheres Studium, allein die gleichzeitige Bildung einiger Kohlenwaſſerſtoffe von ähnlicher Flüchtigkeit wie die ihrige wird ihre Reinigung wahrſcheinlich ſehr erſchweren.

Bringt man gleiche Gewichtstheile Kartoffelfuſelöl und Schwefelſäure von 66° in Berührung, ſo färbt ſich das Gemiſch ſtark und erwärmt ſich ohne Entwicklung von ſchwefliger Säure; die Reaction geht vollkommen vor ſich, ohne daß man genöthigt iſt, Wärme anzuwenden. Es bildet ſich hierbei eine eigenthümliche Säure, die man von der überſchüſſigen Schwefelſäure leicht durch Neutraliſation der ſauren Flüſſigkeit mit kohlenſaurem Baryt trennen kann. Auf dieſe Weiſe erhält man ſchwefelſauren Baryt und ein lösliches Barytſalz. In dieſem Zuſtande iſt das lösliche Salz noch nicht rein, es iſt durch eine braune Materie verunreiniget, von der man es leicht befreien kann, wenn man die Auflöſung bei gelinder Wärme ſo weit concentrirt, daß ſie beim Erkalten kryſtalliſiren kann. Die auf Filtrirpapier getrockneten Kryſtalle werden wieder in Waſſer gelöst und mit Thierkohle geſchüttelt. Die filtrirte Flüſſigkeit iſt farblos und ſetzt beim freiwilligen Verdampfen das Salz in

perlmutterglänzenden Blättern ab. Zwei= bis dreimaliges Umkryſtalliſiren iſt hinreichend, um es vollkommen rein zu erhalten.

Gießt man in die Auflöſung dieſes Barytſalzes nach und nach Schwefelſäure, ſo bildet ſich ein Niederſchlag von ſchwefelſaurem Baryt, und man bekommt eine Flüſſigkeit, welche im ſehr concentrirten Zuſtande die Conſistenz eines dünnen Syrups hat; dieſelbe iſt eine Auflöſung von Schwefelamylenſäure in Waſſer, welche man, aber ſehr ſelten, durch freiwilliges Verdampfen im kryſtalliſirten Zuſtande erhalten kann, wo ſie dann in Geſtalt kleiner, ſehr feiner Nadeln kryſtalliſirt. Dieſe Säure iſt in Waſſer und Alkohol leicht löslich; ſie ſchmeckt ſauer und bitter zugleich, röthet Lackmustinctur und zerſetzt ſich, wenn ſie ſehr concentrirt iſt, beim Kochen, wobei ſich das Oel regenerirt und die Schwefelſäure frei wird. Dieſelbe Zerſetzung geht im luftleeren Raume in ſehr kurzer Zeit vor ſich. Dieſe Säure bringt in keiner Salzlöſung einen Niederſchlag hervor.

Schwefelamylenſaurer Baryt. Dieſes Salz bildet perlmutterartige, ſehr glänzende Blättchen; es iſt nach Laprovostaye nicht iſomorph mit dem entſprechenden ſchwefelätherſauren Salz. Es iſt geruchlos, von ſtark bitterem Geſchmack, ſehr löslich in Waſſer, löslich in Alkohol, und zwar mehr in warmem als in kaltem, kaum löslich in Aether. Wird dieſes Salz der trocknen Deſtillation unterworfen, ſo beginnt es etwas über 200° ſich zu zerſetzen und liefert eine ölartige Materie unter Zurücklaſſung eines Gemenges von ſchwefelſaurem Baryt und Kohle. Beim längeren Kochen mit Waſſer zerſetzt es ſich in regenerirtes Oel, freie Schwefelſäure und niederfallenden ſchwefelſauren Baryt.

Dieſes Salz enthält, wenn es bei 100° getrocknet iſt:

Kohlenſtoff	25,00
Waſſerſtoff	4,88
Sauerſtoff	6,41
Schwefelſäure	16,31
Schwefelſauren Baryt. .	47,40
	100,00.

Dieſe Zahlen führen beſtimmt zu der rationellen Formel:

$$SO_3, BaO + SO_3\ C_{20}\ H_{20}, H_4\ O_2.$$

Das nämliche, blos zwiſchen feinem Papier getrocknete Barytſalz enthält:

$$SO_3, BaO + SO_3, C_{20} H_{20}, H_6 O_3.$$ *)

3860. Jodwaſſerſtoffſaures Amylen. Dieſe Verbindung iſt eine farbloſe Flüſſigkeit, ſchwerer als Waſſer, von reizendem Geſchmack und knoblauchartigem Geruch. Im zerſtreuten Licht aufbewahrt, verändert es ſich nicht; bei direc-

---

*) Von Cahours ſind auch noch folgende ſchwefelamylenſaure Salze dargeſtellt und beſchrieben worden:

Schwefelamylenſaures Kali. Es iſt feſt, farblos, ſehr bitter, leicht löslich in Waſſer und Alkohol; die wäſſerige Löſung ſcheidet es beim freiwilligen Verdampfen in Geſtalt feiner, um ein gemeinſchaftliches Centrum gruppirter Nadeln ab; bisweilen hat es eine weniger deutliche ſchuppige Form. Im luftleeren Raume getrocknet, beſteht es aus $SO_3, KO + SO_3, C_{20} H_{20}, H_2O$, welche Zuſammenſetzung ebenfalls wie jene des Barytſalzes der des ätherſchwefelſauren Salzes entſpricht.

Schwefelamylenſaurer Kalk bildet weiße, warzenförmige Kryſtalle, die ſich fett anfühlen, leicht in Waſſer löſen und bitter, etwas reizend ſchmecken. In der Hitze zerſetzt er ſich wie das Barytſalz. Eine bei gewöhnlicher Temperatur geſättigte, ganz klare Auflöſung dieſes Salzes trübt ſich beim Erhitzen bis zum Kochen, wie die Auflöſungen mehrerer anderer Kalkſalze. Die Reſultate der Analyſe des blos zwiſchen Papier getrockneten Salzes führen zur Formel $SO_3, CaO + SO_3, C_{20} H_{20}, H_4 O_2$, welche mit jener des ätherſchwefelſauren Kalkes vollkommen übereinſtimmt.

Man erhält dieſes Salz durch Auflöſen von kohlenſaurem Kalk in Schwefelamylenſäure.

Schwefelamylenſaures Bleioxyd bildet kleine, ſchöne weiße Blättchen; leicht löslich in Waſſer, von zuckerigem, etwas bitterem Geſchmack. Die wäſſerige Auflöſung zerſetzt ſich nach einiger Zeit theilweiſe und läßt ſchwefelſaures Bleioxyd fallen. Beim Kochen tritt die Zerſetzung ſogleich ein. Dieſes Salz, welches ſich durch Auflöſen von kohlenſaurem Bleioxyd in Schwefelamylenſäure bildet, beſteht, zwiſchen Papier getrocknet, aus: $SO_3, PbO + SO_3, C_{20} H_{20}, H_4 O_2$.

Schwefelamylenſaures Kupferoxyd kryſtalliſirt in ſehr feinen, grünlich blauen, ſeidenglänzenden Blättchen, die ſich leicht in Waſſer löſen. Es entſteht durch Zerſetzung von ſchwefelamylenſaurem Baryt mit ſchwefelſaurem Kupferoxyd.

Schwefelamylenſaures Kobaltoxyd bildet in Waſſer leicht lösliche, roſenrothe Blättchen; es wird wie das Kupferſalz erhalten.

Schwefelamylenſaures Silberoxyd bereitet man durch Auflöſen von kohlenſaurem Silberoxyd in Schwefelamylenſäure bei gelinder Wärme. Es kryſtalliſirt in farbloſen, in Waſſer leicht löslichen Blättchen. D. Ueberſ.

ter Einwirkung der Sonnenſtrahlen aber färbt es ſich bald gelb roſenroth, welche Färbung mit der Zeit nicht zunimmt, und von einer kleinen Menge freigewordenen Jods herrührt; einige Tropfen Kalilauge reichen hin, dieſe Färbung aufzuheben.

Dieſe Flüſſigkeit kocht bei 120° unter einem Druck von 0,m76. Sie entzündet ſich nicht bei Annäherung eines brennenden Körpers; erwärmt man ſie aber, bis ſie ſich in Dampf verwandelt, ſo brennt dieſer mit purpurrother Flamme. Durch concentrirte Kalilauge wird ſie, ſelbſt in der Kochhitze nur langſam zerſtört; hingegen wird ſie von einer weingeiſtigen Kalilöſung ſchnell zerſetzt, und man erhält beim Erkalten eine Maſſe von kryſtalliſirendem Jodkalium. Dieſe Verbindung enthält:

Kohlenſtoff	30,83
Waſſerſtoff	5,53
Jod	63,64
	100,00,

woraus ſich folgende Formel entwickeln läßt:

$$C_{20}\ H_{22}\ J_2 = C_{20}\ H_{20},\ J_2\ H_2.$$

Das durch den Verſuch gefundene ſpec. Gewicht des Dampfes iſt 6,675, das berechnete 6,79.

Das jodwaſſerſtoffſaure Amylen erhält man durch gelindes Erwärmen eines Gemenges von 8 Theilen Jod, 15 Theilen Amylalkohol und einem Theil Phosphor in einer Retorte, wo es bei langſamer Deſtillation übergeht. Die erhaltene Flüſſigkeit wird mehrmals mit Waſſer gewaſchen, dann mit geſchmolzenem Chlorcalcium digerirt und noch 2 bis 3 mal deſtillirt.

3861. Bromwaſſerſtoffſaures Amylen. Dieſe Verbindung iſt flüſſig, farblos, flüchtig, ſchwerer als Waſſer, von ſcharfem Geſchmack und knoblauchartigem und zugleich ſtechendem Geruche. Sie verändert ſich weder am zerſtreuten, noch am directen Sonnenlichte, deſtillirt ohne die geringſte Veränderung und entzündet ſich nur ſchwierig bei Annäherung eines brennenden Körpers; ihr Dampf brennt mit grünlicher Flamme. Von Aetzkali- und Aetznatronlauge wird ſie nur ſehr langſam verändert; die weingeiſtigen Auflöſungen dieſer Baſen verändern ſie aber ſchnell, wobei ſich Brommetalle bilden. Dieſe Ver-

bindung iſt löslich in Alkohol und Aether. Sie beſteht in 100 Theilen aus:

Kohlenſtoff	41,69
Waſſerſtoff	7,47
Brom	50,84
	100,00,

woraus ſich folgende beſtimmte Formel entwickeln läßt:

$$C_{20}\ H_{20},\ Br_2\ H_2.$$

3862. Chlorwaſſerſtoffſaures Amylen. Es iſt im reinen Zuſtande eine farbloſe Flüſſigkeit von ziemlich angenehmem aromatiſchem Geruch, unauflöslich in Waſſer, bei 102° kochend, ohne Wirkung auf Lackmuspapier und ſalpeterſaures Silberoxyd nicht zerſetzend. Bei Annäherung eines brennenden Körpers entzündet es ſich und brennt mit grün eingefaßter Flamme; das Produkt der Verbrennung bringt dann in ſalpeterſaurem Silberoxyd einen reichlichen Niederſchlag hervor. Dieſe Subſtanz verhält ſich alſo, wie man ſieht, ganz wie der Hydrochloräther. Sie beſteht aus:

C_{20}	750,00 . . .	56,38
H_{22}	137,50 . . .	10,33
Cl_2	442,64 . . .	33,29
	1330,14	100,00.

Dieſe Verbindung wird bereitet durch Deſtillation gleicher Gewichtstheile Kartoffelfuſelöl und Phosphorchlorid, mehrmaliges Waſchen des Deſtillats mit kalihaltigem Waſſer, Entwäſſern der Flüſſigkeit durch längeres Stehen über geſchmolzenem Chlorcalcium und nochmalige Deſtillation in einem mit Kochſalz geſättigten Waſſerbad.

Balard iſt es gelungen, den Chlorwaſſerſtoffäther der Amylreihe durch ein direkteres Verfahren zu erhalten.

Der Amylalkohol, obgleich nicht miſchbar mit Waſſer, läßt ſich doch ſehr gut mit käuflicher Salzſäure vermiſchen; erhitzt man aber dieſe gleichartige Flüſſigkeit bis zum Kochen, ſo trennt ſie ſich bald in zwei Schichten; die obenauf ſchwimmende iſt Amylalkohol, welcher Salzſäure aufgelöst hält, die untere Schichte beſteht aus verdünnter Salzſäure.

Setzt man die Deſtillation der obenaufſchwimmenden Flüſ-

ſigkeit fort, ſo erhält man ein Produkt, deſſen erſte Portionen Chlorwaſſerſtoffäther enthalten, der aber mit vielem, noch nicht in Aether umgewandelten Oel vermiſcht iſt. Um dieſe beiden Körper zu trennen, reicht es hin, das Deſtillat mit einem mehrfachen Volumen käuflicher Salzſäure zu ſchütteln. Man erhält in der Ruhe drei deutlich verſchiedene Schichten: die untere wäſſerige Schichte beſteht aus ſchwacher Salzſäure. Die mittlere Schichte iſt aus Oel gebildet, welches ein wenig Aether und viele Salzſäure enthält; die obere Schichte iſt reiner Chlorwaſſerſtoffamyläther, deſſen Kochpunkt Balard übrigens nicht über 100° gefunden hat. Seiner Zuſammenſetzung und dem ſpec. Gewichte ſeines Dampfes nach iſt er aber mit dem von Cahours erhaltenen identiſch.

Chlorhaltiges Chlorwaſſerſtoff-Amylen. Cahours hat die Einwirkung des Chlors auf chlorwaſſerſtoffſaures Amylen ſtudirt. Er brachte einige Grammen von dieſem Produkt in eine mit Chlor angefüllte Flaſche, welche er aus direkte Sonnenlicht ſtellte. Anfangs fand reichliche Entwicklung von ſalzſaurem Gas ſtatt, welche ſich aber bald verminderte, und ungeachtet der Beſonnung hörte die ganze Einwirkung ſpäter auf. Das Produkt der Reaction ſtellte nach der Reinigung eine ziemlich klare, farbloſe Flüſſigkeit von ſtarkem campherartigem Geruche dar. Es beſteht aus:

C_{20}	750,0	15,71
H_6	37,5	0,79
Cl_{18}	3983,8	83,50
	4771,3	100,00.

Die geringe Menge Waſſerſtoff, welche in der Verbindung geblieben und die große Menge Chlor, die davon gebunden worden iſt, laſſen vermuthen, daß, wenn die Reaction hinlänglich verlängert worden und die Wirkung des Sonnenlichtes ſtark genug geweſen wäre, man das chlorwaſſerſtoffſaure Amylen gänzlich in einen Chlorkohlenſtoff hätte umwandeln können, wie dieß beim ſalzſauren Aether der Fall iſt.

Cyanwaſſerſtoffſaures Amylen. Der ſchwefelamylenſaure Kalk giebt, wenn er mit Cyankalium deſtillirt wird, unter anderen flüchtigen Produkten eine Verbindung, welche

ungefähr bei 130° kocht und nichts anderes als der hydrocyanſaure Aether des Amylalkohols iſt.

3863. **Schwefelwaſſerſtoff-Amylen.** Der Chloramyläther kann zur Quelle mehrerer neuer Verbindungen dienen. Seine alkoholiſche Auflöſung erleidet in der Kälte von einer weingeiſtigen Schwefelkaliumlöſung keine merkliche Veränderung; allein in der Wärme findet eine Zerſetzung und in Folge derſelben die Bildung von Chlorkalium, welches ſich abſetzt, und von Schwefelwaſſerſtoff-Amylen, welches aufgelöst bleibt, ſtatt. Dieſe Aetherart, die man durch Verdünnung der alkoholiſchen Flüſſigkeit mit einer gewiſſen Menge Waſſers iſoliren kann, ſammelt ſich auf der Oberfläche als eine ölartige Subſtanz ab, welche mit ſchöner, weißer, an der Baſis blauer, nicht rußender Flamme brennt. Sie kocht ungefähr bei 216° und beſitzt den wohlbekannten, ſehr unangenehmen knoblauchartigen Geruch, welcher den Schwefelwaſſerſtoffäther des gewöhnlichen Alkohols charakteriſirt. Das Schwefelwaſſerſtoffamylen bildet, wie dieſer, nur zwei Volumen Dampf.

Behandelt man in der Wärme eine alkoholiſche Auflöſung von Chlorwaſſerſtoffamylen mit einer alkoholiſchen Auflöſung von Kaliumſulfhydrat (Schwefelwaſſerſtoff-Schwefelkalium) oder deſtillirt man ein Gemeng von ſchwefelamylenſaurem Kalk und Calciumſulfhydrat, ſo erhält man ein Produkt von noch viel unangenehmerem Geruche, welcher an jenen der Hydrothionſäure ſelbſt erinnert, das ſich etwas unter 120° verflüchtiget und ſeiner Zuſammenſetzung nach das Mercaptan des Amylalkohols darſtellt. Obwohl ſeine Zuſammenſetzung nicht durch die Beſtimmung des ſpec. Gewichtes ſeines Dampfes beſtätiget worden iſt, ſo läßt doch die Art ſeines Verhaltens zum rothen Queckſilberoxyd keinen Zweifel über ſeine Natur zu. Bei ſeiner Berührung mit dieſem Körper entwickelt ſich viel Wärme und es bildet ſich eine dem Queckſilbermercaptid ganz analoge Verbindung. *)

*) Das Amylmercaptan und -Mercaptid iſt auch von Herrmann Krutzſch in Deutſchland dargeſtellt und ſtudirt worden (Journ. f. pr. Chem. XXXI, 1). Derſelbe hat erſteres erhalten durch Vermiſchen gleicher Theile reinen Fuſelöls und Schwefelſäure, Sättigen mit kohlenſaurem Kali, Abſcheiden des ausgeſchie-

3864. Eſſigſaures Amylen. Im reinen Zuſtande iſt es eine ungefärbte, ſehr klare, ohne Zerſetzung flüchtige und bei 125° ſiedende Flüſſigkeit. Dieſelbe beſitzt einen ätherartigen und aromatiſchen, dem Eſſigäther etwas ähnlichen Geruch; ihr ſpec. Gewicht iſt geringer als das des Waſſers, worin ſie unauflöslich iſt, während ſie ſich hingegen in Alkohol, Aether, Kartoffelfuſelöl, ꝛc. auflöst. Von concentrirter Schwefelſäure wird ſie in der Kälte nicht gefärbt; beim Erhitzen damit färbt

---

denen ſchwefelſauren Kalis, Verſetzen der Flüſſigkeit mit Kalilauge, Sättigung mit Schwefelwaſſerſtoffgas und darauf folgende Deſtillation im Chlorcalciumbade. Das ölartige Deſtillat wurde mit Chlorcalcium entwäſſert und rectificirt. Es wird beſchrieben als eine ölartige, das Licht ſehr ſtark brechende Flüſſigkeit, von ſehr durchdringendem zwiebelartigem Geruche, die bei 117° C. ſiedet und ein ſpec. Gewicht hat, welches mit dem des Aethylmercaptans übereinſtimmt, nämlich 0,835 bei 21°. Seine Formel iſt $C_{20}\ H_{22}\ S + H_2S$, das ſpec. Gewicht ſeines Dampfes 3,58.

Das Amylmercaptid iſt blättrig kryſtalliniſch, unlöslich in Waſſer, etwas löslich in Alkohol und Aether, ſchmelzbar bei etwas über 100°. Von ſiedender Kalilauge wird es ebenſo wenig angegriffen als die entſprechende Aethylverbindung. Bringt man Amylmercaptan zu einer Auflöſung von eſſigſ. Bleioxyd, ſo entſteht ein gelbes terpenthinähnliches Coagulum; mit ſchwefelſaurer Kupferlöſung erzeugt ſich eine grünliche, klebrige Verbindung. Dagegen wirkt das Mercaptan auf Bleioxyd nur langſam ein und verbindet ſich damit zur erwähnten terpenthinähnlichen Maſſe; auf Kupferoxyd ſcheint es ohne Wirkung zu ſein.

Erdmann (Journ. f. pr. Chem. XXXI, 4) hat aus Amylalkohol auch eine dem Aethyloxyd-Biſulfocarbonat (Zeiſes Xanthogenſäure) entſprechende und dieſem ſelbſt ſehr ähnliche Verbindung erhalten. Die Darſtellung der Kaliverbindung dieſes kohlenſchwefelſauren Amyloxyds geſchieht ebenſo, wie die der entſprechenden Aethylverbindung, indem Amylalkohol kalt mit geſchmolzenem Aetzkali geſättiget und dann mit Schwefelkohlenſtoff bis zum Verſchwinden der alkaliſchen Reaction verſetzt wird, wobei Wärme frei wird. Beim Erkalten erſtarrt die Maſſe zu glänzenden, blaßgelben Kryſtallſchuppen, die man durch Auswaſchen mit Aether und Preſſen zwiſchen Fließpapier reiniget. Das Salz iſt in Waſſer und Alkohol leicht, wenig in Aether löslich. Durch verdünnte Salzſäure wird daraus das Hydrat des Sulfocarbonats als ölige, beinahe farbloſe Flüſſigkeit von ſehr unangenehmem, durchdringendem Geruche abgeſchieden und kann mit Chlorcalcium entwäſſert werden. Dieſelbe röthet ſtark Lackmus, brennt mit leuchtender Flamme und iſt wenig ſchwerer als Waſſer. Die Haut wird davon tief gelb gefärbt.

Die Löſung des Kaliſalzes bildet in ſchwefelſaurem Kupferoxyd einen citronengelben, flockigen, mit eſſigſ. Bleioxyd einen weißen, beim Kochen ſchwarz werdenden, mit Silberlöſung auch einen weißen, leicht ſich ſchwärzenden, mit Queckſilberchlorid einen weißen, beim Erhitzen nicht ſchwarz werdenden Niederſchlag.

D. Ueberſ.

ſie ſich röthlich gelb, und erhöht man die Temperatur noch weiter, ſo wird die Subſtanz unter Schwärzung und Entwicklung von ſchwefliger Säure zerſtört. In Berührung mit Kalilauge verändert ſie ſich ſehr langſam; hingegen wird ſie von einer weingeiſtigen Auflöſung dieſer Baſis ziemlich raſch angegriffen, indem ſich eſſigſaures Kali und wieder Kartoffelfuſelöl bildet.

Das eſſigſaure Amylen enthält:

Kohlenſtoff	. . . . .	64,62
Waſſerſtoff	. . . .	10,75
Sauerſtoff	. . .	24,63
		100,00.

Bei Beſtimmung der Dampfdichtheit hat man die Zahl 4,458 erhalten; die berechnete Dichtheit wäre 4,475.

Man erſieht hieraus, daß dieſes Produkt nicht nur eine jener des Eſſigäthers vollkommen analoge Zuſammenſetzung hat, ſondern daß es auch dieſelbe molekuläre Vertheilung der Elemente zeigt.

Man erhält das eſſigſaure Amylen ſehr leicht durch Deſtillation eines Gemenges von zwei Theilen eſſigſauren Kalis, einem Theil Kartoffelfuſelöls und einem Theil concentrirter Schwefelſäure, Waſchen des Deſtillats mit alkaliſirtem Waſſer, Entwäſſern mit Chlorcalcium und Rectification über Bleioxyd.

Chlorhaltiges eſſigſaures Amylen. Leitet man Chlorgas in gut entwäſſertes eſſigſaures Amylen, ſo beginnt die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur und die Flüſſigkeit erwärmt ſich, allein die Reaction hört bald auf. Setzt man dann die Retorte mit der Maſſe in ein bis auf 100° erwärmtes Waſſerbad, und fährt fort, Chlorgas hineinzuleiten, bis die Entwicklung von Salzſäure gänzlich aufhört, ſo findet man die Subſtanz in ein neues Produkt umgewandelt, welches Chlor enthält und deſſen Zuſammenſetzung durch folgende Formel ausgedrückt werden kann:

$$C_8\ H_6\ O_3,\ C_{20}\ H_{18}\ Cl_4\ O.$$

Behandelt man das auf dieſe Weiſe erhaltene Produkt mit einer Auflöſung von kohlenſaurem Natron, waſcht es dann mit vielem Waſſer aus und entwäſſert es endlich durch längeres Stehen über Schwefelſäure im luftleeren Raum, ſo erhält

man es ganz rein. Es iſt in dieſem Zuſtande eine farbloſe, ziemlich bewegliche Flüſſigkeit, von angenehmem Geruch, unlöslich in Waſſer, ſchwerer als dieſes, löslich in Alkohol und mehr noch in Aether. Wird es über 150° erwärmt, ſo färbt es ſich gelb, und zerſetzt ſich vollſtändig bei der Deſtillation. Es enthält:

C_{28}	. . . . .	1050,0	42,25
H_{24}	. . . . .	149,8	6,03
Cl_4	. . . . .	885,4	35,63
O_4	. . . . .	400,0	16,09
		2485,2	100,00.

Bringt man dieſes Produkt in eine mit trocknem Chlor angefüllte Flaſche ans Sonnenlicht, ſo wird anfangs das Chlor ziemlich raſch abſorbirt; bald aber wird die Einwirkung langſamer, obwohl ſie noch fortdauert; in der Flüſſigkeit, welche nicht zähe wird, entſtehen kleine Nadeln, und ohne Zweifel wird die Verbindung bei gehörig verlängerter Einwirkung allen Waſſerſtoff des Amylenhydrats verlieren und zu $C_8 H_6 O_3$, $C_{20} Cl_{22} O$ werden.

3865. Verſchiedene Aether. — Balard hat aus dem Amylalkohol einige Aether mit Sauerſtoffſäuren dargeſtellt, indem er die directe Methode anwandte, um der Bildung jener Kohlenwaſſerſtoffe vorzubeugen, welche durch die Einwirkung der Schwefelſäure veranlaßt wird. Er hat auf dieſe Weiſe den Oxal- und Baldrianſäure-Aether erhalten.

Behandelt man in der Wärme Amylalkohol mit einem Ueberſchuß von Oxalſäure, ſo erhält man am untern Theil des Gefäßes eine wäſſerige Flüſſigkeit, welche eine geſättigte Auflöſung von Oxalſäure iſt, und auf dieſer ſchwimmt eine ölartige Flüſſigkeit von ſehr deutlichem Wanzengeruch. Dieſe ätheriſch-alkoholiſche Flüſſigkeit läßt ihrerſeits beim Erkalten Oxalſäure fallen.

Sie giebt nach dem Sättigen mit kohlenſaurem Kalk ein auflösliches Salz, welches beim Erkalten in ſchönen Blättern kryſtalliſirt und die Conſtitution eines waſſerfreien oxamylenſauren Kalkes zu beſitzen ſcheint. Dieſes Salz iſt weniger beſtändig als das ſchwefelamylenſaure. Seine wäſſerige Auflö-

ſung muß bei ſehr gelinder Wärme concentrirt werden, denn bringt man ſie zum Kochen, ſo bildet ſich wieder Amylalkohol, oxalſaurer Kalk ſetzt ſich ab und Oxalſäure wird frei.

Die ölartige Flüſſigkeit, woraus dieſes Salz entſteht, giebt bei der Deſtillation bei 260° reinen Oxamyläther, deſſen Aequivalent zwei Volumen Dampf entſpricht.

Dieſer Aether wird durch alkaliſche Auflöſungen in oxalſaures Alkali und wiedergebildeten Alkohol zerlegt.

Mittelſt wäſſerigen Ammoniaks erhält man daraus Oxamid.

Wird er mit waſſerfreiem Ammoniak behandelt, ſo giebt er Amylalkohol und eine weiße Verbindung, die man auch erhalten kann bei Behandlung einer Auflöſung dieſes Aethers in abſolutem Alkohol mit einer gehörigen, nach und nach zugeſetzten Menge einer Auflöſung von Ammoniakgas in demſelben Alkohol. Dieſes Produkt entſpricht dem Oxamethan.

Beim Kochen mit Waſſer verwandelt er ſich in Amylalkohol und Oxalſäure. Er kryſtalliſirt beim freiwilligen Verdampfen ſeiner alkoholiſchen Auflöſung, allein die auf dieſe Weiſe erhaltenen Kryſtalle ſind zu klein, als daß man ihre Form genau beſtimmen könnte.

Wirkung der Alkalihydrate auf das Kartoffelfuſelöl.

3866. Das Kartoffelfuſelöl erleidet von Seiten des Kalihydrats eine ſehr einfache Zerſetzung. Es wird unter Einfluß dieſes Agens in eine der natürlichen Baldrianſäure ganz gleiche Säure umgewandelt. Das urſprüngliche Oel, $C_{20}\ H_{24}\ O_2$, verwandelt ſich in Baldrianſäure, $C_{20}\ H_{20}\ O_4$, wenn man nur das Endreſultat in Betracht zieht. Vor der Umwandlung in Baldrianſäure verliert aber dieſes Oel Waſſerſtoff und ſcheint eine Verbinduug von Kali mit einem neuen Stoff, dem Aldehyd der Baldrianſäure, $C_{20}\ H_{20}\ O_2$, zu bilden.

Man hätte demnach folgende Gleichungen:

Kartoffelfuſelöl . . . . . $C_{20}\ H_{24}\ O_2 - H_4 =$
Baldrianaldehyd-Kali . . $C_{20}\ H_{20}\ O_2,\ KO - H_2 + O =$
Baldrianſaures Kali . . . $C_{20}\ H_{18}\ O_3,\ KO.$

Um dieſe Reaction zu bewerkſtelligen, muß man das Kartoffelfuſelöl in einen Kolben bringen und mit einer Schichte

eines Gemenges von gleichen Theilen geſchmolzenen Aetzkalis und gebrannten Kalkes bedecken; es ſind von dieſem Gemeng ungefähr 10 Theile auf einen Theil Oel zu nehmen. In den erſten Augenblicken der Berührung erhöht ſich die Temperatur des Gemenges bedeutend, und die Maſſe wird in Folge der Einwirkung der Luft gelb gefärbt. Kaum iſt aber der Kolben in ein bis 178° erhitztes Metallbad eingetaucht, ſo ſieht man die Maſſe unter Waſſerſtoffentwicklung wieder weiß werden. Wenn man mit 40 Grammen Amylalkohol dieſen Verſuch macht, ſo muß man die Temperatur des Gemenges 10 bis 12 Stunden lang bei 200° erhalten. Obſchon eine Temperatur von 170° hinreichend iſt, ſo hat man doch nichts zu fürchten, wenn man die Wärme, beſonders nach den erſten Stunden, bis auf 220 bis 230° erhöht.

Wir haben geſagt, daß das bei dieſer Reaction ſich entwickelnde Gas Waſſerſtoffgas iſt; wir müſſen aber hinzufügen, daß dieſes bisweilen mit einer zwar geringen aber doch hinlänglich bemerkbaren Menge eines Kohlenwaſſerſtoffgaſes gemiſcht iſt, ſo daß man die Temperatur während der Reaction mäßigen muß, weil ſich dieſes Kohlenwaſſerſtoffgas in dem Maße vermehrt, als die Temperatur zunimmt.

Hat die Entwicklung von Waſſerſtoff aufgehört, ſo iſt es rathſam, den Ballon zu verſtopfen und die Maſſe bei Luftausſchluß erkalten zu laſſen. Man muß dieſſelbe dann ſchnell aus dem Gefäße durch Zerbrechen deſſelben, wenn es nöthig iſt, herausbringen und in einer Schale mit Waſſer übergießen. Gebraucht man dieſe Vorſicht nicht, ſo abſorbirt die poröſe, der Luft dargebotene Maſſe raſch Sauerſtoff, erhitzt ſich und entzündet ſich ſogar wie Zunder.

Iſt die Maſſe mit Waſſer angerührt, ſo bringt man ſie in eine Retorte und ſetzt nach und nach verdünnte Schwefelſäure in geringem Ueberſchuß hinzu. Man deſtillirt das Produkt, um die Baldrianſäure zu bekommen, und fängt die Dämpfe in einer Auflöſung von kohlenſaurem Natron auf; dieſes bildet mit der Baldrianſäure baldrianſaures Natron und läßt das nicht zerſetzte Kartoffelfuſelöl, ebenſo wie den Baldrianaldehyd, der ſich hat bilden können, unverbunden. Im Allgemeinen bemerkt man weder Kartoffelfuſelöl noch Baldrianalde-

hyd in den bei der Deſtillation dieſes kohlenſauren Natrons ſich verflüchtigenden Produkten; indeſſen iſt es nothwendig, dieſe Vorſicht zu gebrauchen.

Iſt das baldrianſaure Natron auf dieſe Art gereiniget, ſo überſättiget man es mit Phosphorſäure und deſtillirt von Neuem, wobei man die Baldrianſäure als ein farbloſes Oel erhält, das leichter als Waſſer iſt und einen anhaltenden und charakteriſtiſchen Geruch beſitzt, der an jenen der Baldrianwurzel erinnert.

Die Baldrianſäure bildet in dieſem Zuſtande ein Hydrat mit mehreren Atomen Waſſer, und kann eine gewiſſe Quantität von dieſem Waſſer verliieren, wenn man ſie kocht, oder noch beſſer, wenn man ſie deſtillirt. Das zuerſt übergehende Produkt iſt faſt reines Waſſer, ſpäter würde die entwäſſerte Säure überdeſtilliren.

Baldrianſäure.

3867. Die auf obige Art erhaltene Baldrianſäure iſt ein leichtflüſſiger, farbloſer Körper von ſtarkem, anhaltendem Baldriangeruch und ſtechend ſaurem Geſchmack; auf der Zunge bringt ſie einen weißen Fleck hervor; bei 16°,5 C. beſitzt ſie ein ſpecifiſches Gewicht von 0,937. Sie kocht ungefähr bei 175° ohne Veränderung. Bis auf —15° erkaltet, bleibt ſie vollkommen flüſſig; ſie entzündet ſich leicht und brennt mit weißer, rußender Flamme.

Chlor entzieht ihr Waſſerſtoff und tritt an deſſen Stelle, wodurch zwei neue Säuren entſtehen, die wir weiter unten beſchreiben werden.

Die Baldrianſäure löst Brom und Jod in großer Menge auf, ohne aber dabei, ſelbſt am directen Sonnenlichte, eine Veränderung zu erleiden.

Dieſe Säure löst eine gewiſſe Quantität Waſſer auf; ſie wird aber auch ihrerſeits in beträchtlicher Menge vom Waſſer aufgelöst. Syrupartige Phosphorſäure zerſetzt dieſe Auflöſung und ſcheidet ölartige Baldrianſäure aus.

Von warmer und kalter Salpeterſäure erleidet ſie keine merkliche Veränderung.

Gewöhnliche Schwefelſäure verkohlt ſie in der Wärme unter Entwicklung von ſchwefliger Säure.

Von waſſerfreier Phosphorſäure wird ſie in Valeron und in brennbare Gaſe zerlegt.

Alkohol und Aether löſen ſie in allen Verhältniſſen auf. Ihre wäſſerige oder alkoholiſche Auflöſung zerſetzt die kohlenſauren Alkalien vollkommen.

Die Analyſe der Baldrianſäure aus Kartoffelfuſelöl giebt folgendes Reſultat:

C_{20}	765,2	59,3
H_{20}	125,0	9,7
O_4	400,0	31,0
	1290,2	100,0.

Das ſpecifiſche Gewicht des Dampfes von Baldrianſäurehydrat iſt = 3,55, wenn man annimmt, daß ein Atom der Säure vier Volumen Dampf entſpricht.

Baldrianſäure mit drei Atomen Waſſer.

So oft man die Baldrianſäure aus der wäſſerigen Löſung eines ihrer Salze ausſcheidet, erhält man ſie immer als ein Hydrat mit drei Atomen Waſſer. Dieſes wird in der Wärme zerſetzt, und hält ſich bei gewöhnlicher Temperatur vielleicht nur einige Zeit, denn in den Flaſchen, worin man ſie aufbewahrt, ſieht man, wenn man ſie auch ganz hell hineingebracht hat, Waſſertröpfchen ſich abſetzen, welche das Produkt einer langſamen Zerſetzung zu ſeyn ſcheinen.

Dieſes Hydrat enthält:

C_{20}	765,2	50,4
H_{24}	150,0	9,9
O_6	600,0	39,7
	1515,2.	100,0.

Daraus erſieht man, daß dieſe Säure mit 3 Atomen Hydratwaſſer jenem Eſſigſäurehydrat entſpricht, welches das größte ſpecifiſche Gewicht beſitzt.

Baldrianſaure Salze.

3868. Die baldrianſauren Salze ſind im Allgemeinen alle in Waſſer löslich und riechen mehr oder weniger baldrian-

artig. Die Salze der Alkalien und alkaliſchen Erden beſitzen einen ſehr deutlichen ſüßen Geſchmack. Das Kali- und Barytſalz kryſtalliſirt nicht; erſteres iſt gummiartig, das zweite bildet ein weißes Pulver. Das baldrianſaure Silberoxyd, welches durch Zerſetzung des neutralen baldrianſauren Ammoniaks mit neutralem, ſalpeterſaurem Silberoxyd bereitet wird, ſtellt einen weißen, voluminöſen Niederſchlag dar, der im Dunkeln und ſogar in derſelben Flüſſigkeit, worin er entſtanden iſt, ſich in ein ſchweres, kryſtalliniſches, dem knallſauren Silberoxyd ähnliches Pulver verwandelt.

Dieſes Pulver, wenn es auf einem Filtrum geſammelt und bei Abſchluß des Lichtes, an dem es ſich ſchwärzen würde, mit Waſſer ausgewaſchen worden, beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

C_{20}	765,2	29,0
H_{18}	112,3	4,2
O_3	300,0	11,6
AgO	1451,6	55,2
	2629,1	100,0.

Werden die baldrianſauren Alkalien der trocknen Deſtillation unterworfen, ſo zerſetzen ſie ſich und liefern Kohlenſäure, welche mit der Baſis verbunden bleibt, und Valeron, einen zuerſt von Löwig dargeſtellten flüchtigen, ölartigen Körper, deſſen Zuſammenſetzung durch die Formel C_{18} H_{18} O ausgedrückt wird.

Chlorovaleriſinſäure.

3869. Man erhält dieſe Säure immer, wenn man in entwäſſerte Baldrianſäure bei Abſchluß des directen Sonnenlichtes trocknes Chlor leitet. Es iſt zweckmäßig, die Säure am Anfang der Reaction abzukühlen, weil dieſe ſo lebhaft werden könnte, daß das ganze Produkt aus dem Gefäße geſchleudert würde. Findet in der Kälte keine Einwirkung mehr ſtatt, ſo erſetzt man das kalte Waſſer, welches das Gefäß umgiebt, durch ein bis ungefähr auf 50 bis 60° erwärmtes Bad. Dieſe Temperaturerhöhung iſt nothwendig, weil bei dieſer Einwirkung die Säure viel von ihrer Flüſſigkeit verliert und das Chlor

dann nicht mehr leicht durchſtreichen kann. Man leitet das Chlor ſo lange hinein, bis ſich keine Salzſäure mehr entwickelt.

In dieſem Zuſtande bildet die Säure ein wenig flüſſiges Oel, welches durch das darin aufgelöste Chlor gelb gefärbt iſt. Um das freie Chlor, wie auch die ebenfalls darin aufgelöste Salzſäure auszutreiben, leitet man einen Strom trokkener Kohlenſäure hindurch, während die Temperatur der Säure mittelſt eines Oelbades ungefähr bei 60 bis 80° erhalten bleibt; iſt die Kohlenſäure eine bis zwei Stunden lang hindurchgegangen, ſo enthält die Subſtanz keine Spur mehr weder von freiem Chlor noch von Salzſäure.

Die Chlorovaleriſinſäure ſtellt dann einen halbflüſſigen, durchſichtigen, geruchloſen Körper dar, der ſchwerer als Waſſer iſt, einen ſcharfen, brennenden Geſchmack beſitzt und auf der Zunge einen weißen Fleck hervorbringt. Wird dieſe Säure bis auf — 18° abgekühlt, ſo wird ſie noch dickflüſſiger, ohne zu einer Maſſe zu geſtehen; bei + 30° hingegen iſt ſie ſehr flüſſig. Wird ſie bis auf 110° bis 120° erwärmt, ſo zerſetzt ſie ſich unter reichlicher Entwicklung von ſalzſaurem Gas.

Bei Berührung mit Waſſer verbindet ſie ſich augenblicklich damit und bildet eine ſehr flüſſige, wenig riechende Subſtanz, welche ſchwerer als Waſſer iſt.

Dieſe Flüſſigkeit verliert das aufgenommene Waſſer nicht mehr ganz, wenn ſie in den luftleeren Raum gebracht oder einer Temperatur von ungefähr 100° längere Zeit ausgeſetzt wird. Aus dieſem Grunde haben wir die Chlorovaleriſinſäure nicht mit Waſſer gewaſchen, ſondern mittelſt eines Kohlenſäureſtromes gereiniget, welche Methode übrigens beim Studium der Einwirkung des Chlors auf wenig flüchtige Körper von großem Nutzen ſeyn wird.

Die friſchbereitete wäſſerige Auflöſung der Chlorovaleriſinſäure giebt mit ſalpeterſaurem Silberoxyd keinen Niederſchlag. Das Hydrat hingegen bildet damit einen reichlichen Präcipitat, der ſich in Salpeterſäure gänzlich löst.

Die Alkalien löſen in der Kälte die Chlorovaleriſinſäure auf, aus welchen Auflöſungen ſie durch Säuren wieder unverändert ausgeſchieden wird.

Die Chlorovaleriſinſäure beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

C_{20}	. . . . .	765,2	29,69
H_{14}	. . . . .	87,3	3,38
Ch_6	. . . . .	1326,0	51,40
O_4	. . . . .	400,0	15,53
		2578,5	100,00.

Chlorovaleroſinſäure.

3870. Dieſe Säure wird durch Hineinleiten von Chlorgas in entwäſſerte Baldrianſäure bei Zutritt des directen Sonnenlichtes erhalten. Findet in der Kälte keine Einwirkung mehr ſtatt, ſo umgiebt man das Gefäß mit einem ungefähr bis auf 60° erwärmten Waſſerbad und fährt fort, Chlorgas hineinzuleiten, bis man keine Reaction mehr wahrnimmt.

Die Säure wird von überſchüſſigem Chlor und darin aufgelöster Salzſäure gereiniget, indem man bei einer Temperatur von 60° beiläufig zwei Stunden lang kohlenſaures Gas hindurchſtrömen läßt.

Die auf dieſe Art gereinigte Säure iſt der vorhergehenden ähnlich. Sie iſt, wie dieſe, halbflüſſig, ſchwerer als Waſſer, geruchlos und von ſcharfem, brennendem, etwas bitterem Geſchmack. Sie wird, wie die Chlorovaleriſinſäure, bei einer Kälte von — 18° C. noch nicht feſt. Sie iſt nicht flüchtig, ſondern widerſteht noch ſehr gut einer Temperatur von 150°; bei einer höheren Temperatur wird ſie unter Bildung von Salzſäure zerſtört. Bei Berührung mit Waſſer verbindet ſie ſich damit zu einem Hydrat mit drei Atomen Waſſer. Das Waſſer löst ſeinerſeits eine merkliche Menge davon auf. Die wäſſerige Auflöſung wird durch ſalpeterſaures Silberoxyd nicht präcipitirt.

Von Alkohol und Aether wird ſie aufgelöst; in dieſen Auflöſungen entſteht durch ſalpeterſaures Silberoxyd nach einigen Augenblicken ein Niederſchlag.

Dieſe Säure treibt aus kohlenſauren Alkalien die Kohlenſäure aus. Sie hat folgende Zuſammenſetzung:

C_{20}	. . . .	765,2	25,4
H_{12}	. . . .	74,8	2,4
Ch_8	. . . .	1768,0	58,7
O_4	. . . .	400,0	13,5
		3008,0	100,0.

Chlorovalerosinſäurehydrat. — Bringt man waſſerfreie Chlorovalerosinſäure mit Waſſer in Berührung, ſo nimmt ſie eine gewiſſe Menge davon auf und wird flüßiger; ſie bildet dann die waſſerhaltige Chlorovalerosinſäure. Man erhält dieſe ebenfalls leicht durch Zerſetzung von chlorovalerosinſaurem Ammoniak durch eine Säure, wo ſie ſich als ein ölartiger Körper abſcheidet.

Die friſchbereitete waſſerhaltige Säure giebt mit ſalpeterſaurem Silberoxyd niemals einen Niederſchlag; wird ſie aber einige Zeit ſich ſelbſt überlaſſen, ſo bildet ſich darin ſehr viel Salzſäure, was bei der waſſerfreien Chlorovalerisin- und Chlorovalerosinſäure nie der Fall iſt.

Wird die Chlorovalerosinſäure einer Kälte von —18° ausgeſetzt, ſo trübt ſie ſich im Folge von Waſſerausſcheidung, welche Erſcheinung ſie mit der waſſerhaltigen Baldrianſäure theilt. Verſucht man, ihr das Waſſer durch Wärme zu entziehen, ſo erleidet ſie eine Zerſetzung unter Bildung einer großen Menge Salzſäure. Ihre Analyſe hat gegeben:

C_{20}	765,2	23,6
H_{16}	100,0	3,0
Ch_8	1768,0	54,7
O_6	600,0	18,7
	3233,2	100,0.

Die rationelle Formel dieſer Säure iſt alſo:

$$C_{20}\ \overset{H_{10}}{\underset{Ch_8}{}}\ O_3 + 3H_2O,$$

welche jener der waſſerhaltigen Baldrianſäure entſpricht.

Chlorovalerosinſaure Salze. — Das chlorovalerosinſaure Kali, Natron und Ammoniak ſind ſehr leicht löslich in Waſſer; ſie haben einen ſehr deutlichen bitterlich ſcharfen Geſchmack. Das ganz neutrale, vorſichtig im luftleeren Raum getrocknete chlorovalerosinſaure Kali hat daſſelbe Anſehen wie das baldrianſaure Kali; in ſalpeterſaurem Silberoxyd bringt es einen geringen Niederſchlag hervor. Die friſch bereiteten chlorovalerosinſauren Alkalien ſcheiden die Chlorovalerosinſäure unzerſetzt aus, wenn man in ihre Auflöſungen eine ſtarke Säure gießt. Ein Ueberſchuß von Kali oder Natron zerſetzt die Chlo-

rovaleroſinſäure ſchnell unter Bildung von Chlorkalium und einer bräunlichen Materie. Mit Ammoniak tritt, ſelbſt in der Wärme, dieſe Erſcheinung nicht ein.

Alle chlorovaleroſinſauren Metalloxyde ſind unlöslich oder ſehr ſchwer löslich.

Chlorovaleroſinſaures Silberoxyd. — Man erhält es durch Fällung von chlorovaleroſinſaurem Ammoniak mit ſalpeterſaurem Silberoxyd. Das auf dieſe Weiſe erhaltene Salz iſt weiß, kryſtalliniſch, etwas löslich in Waſſer und ganz auflöslich in Salpeterſäure. Werden die wäſſerige und die ſalpeterſaure Auflöſung dieſes Salzes dem Lichte ausgeſetzt, ſo ſcheiden ſie bald geſchwärztes Chlorſilber ab. Im Dunkeln wird das trockene Salz, ſowohl an der Luft wie im luftleeren Raume, ſogar nach und nach zerſetzt und in vollkommen weißes Chlorſilber und in einen das Papier befleckenden Körper verwandelt, welcher $C_{20}\ H_{10}\ Ch_6\ O_4$ zur Formel haben muß. Dieſes Produkt verdiente eine genaue Unterſuchung.

Nach der Formel:

$$C_{20}\ \underset{Ch_8}{H_{10}}\ O_3,\ AgO$$

hätte man für das chlorovaleroſinſaure Silberoxyd folgende, mit der Analyſe übereinſtimmende Zahlen:

C_{20}	765,2	17,6
H_{10}	62,5	1,4
Ch_8	1768,0	40,7
O_4	400,0	9,3
Ag	1351,6	31,0
	4347,3	100,0.

3871. Wir wollen hier auf die Thatſache aufmerkſam machen, daß die Sättigungscapacität der Säure dieſelbe bleibt, ungeachtet der Subſtitution des Waſſerſtoffs durch Chlor, ebenſo auch auf die Fähigkeit aller dieſer Säuren, Hydrate mit drei Atomen Waſſer zu bilden, welche Eigenſchaft mit der Natur dieſer Körper innig verknüpft zu ſein ſcheint, denn man findet ſie in allen folgenden Verbindungen wieder:

Alkohol . . . . . $C_8\ H_{12}\ O_2$ . . . oder $C_8\ H_{10}\ O,\ H_2O$.
Unbekanntes Hydrat . $C_8\ H_{12}\ O_2 + 2H_2O$ „ $C_8\ H_{10}\ O,\ 3H_2O$.

Rudberg'ſches Hydrat	$C_8 H_{12} O_2 + 6H_2O$	oder	$C_8 H_{10} O, 7H_2O$.
Eſſigſäure	$C_8 H_8 O_4$ . . .	„	$C_8 H_6 O_3, H_2O$.
Mollerat'ſches Hydrat	$C_8 H_8 O_4 + 2H_2O$	„	$C_8 H_6 O_3, 3H_2O$.
Baldrianſäure . . .	$C_{20} H_{20} O_4$	„	$C_{20} H_{18} O_3, H_2O$.
Baldrianſäurehydrat .	$C_{20} H_{20} O_4 + 2H_2O$	„	$C_{20} H_{18} O_3, H_2O$.
Chlorovaleriſinſäure . .	$C_{20} \begin{Bmatrix} H_{14} \\ Ch_6 \end{Bmatrix} O_4$.	oder	$C_{20} \begin{matrix} H_{12} \\ Ch_6 \end{matrix} O_3, H_2O$.
Chlorovaleriſinſäurehydrat	$C_{20} \begin{Bmatrix} H_{14} \\ Ch_6 \end{Bmatrix} O_4 + 2H_2O$	od.	$C_{20} \begin{matrix} H_{12} \\ Ch_6 \end{matrix} O_3, 3H_2O$.
Chlorovaleroſinſäure . .	$C_{20} \begin{Bmatrix} H_{12} \\ Ch_8 \end{Bmatrix} O_4$ . .	oder	$C_{20} \begin{matrix} H_{10} \\ Ch_8 \end{matrix} O_3, H_2O$.
Chlorovaleroſinſäurehydrat	$C_{20} \begin{Bmatrix} H_{12} \\ Ch_8 \end{Bmatrix} O_4 + 2H_2O$	od.	$C_{20} \begin{matrix} H_{10} \\ Ch_3 \end{matrix} O_3, 3H_2O$.
dreibaſ. eſſigſ. Bleioxyd	$C_8 \begin{Bmatrix} H_6 \\ Pb \end{Bmatrix} O_4 + 2PbO$	od.	$C_8 H_6 O_3, 3PbO$.
dreibaſ. phocenſ. Bleioxyd	$C_{20} \begin{Bmatrix} H_{14} \\ Pb \end{Bmatrix} O_4 + 2PbO$	od.	$C_{20} H_{14} O_3, 3PbO$.

3872. Wir haben die aus Kartoffelfuſelöl dargeſtellte Säure als Baldrianſäure erkannt, weil ſie alle Eigenſchaften und genau dieſelbe Zuſammenſetzung wie die natürliche Baldrianſäure beſitzt. Indeſſen unterſcheidet ſie ſich davon doch in zwei Punkten; im erſten, weil ſie erſt bei 175° ſiedet, und im zweiten, weil ſie bei —15° nicht geſteht. Die natürliche Baldrianſäure hingegen ſoll bei 132° kochen und bei —12° geſtehen; allein dieſe beiden Angaben beruhen wahrſcheinlich auf einem Fehler, welcher von der Anwendung des Baldrianſäurehydrats mit drei Atomen Waſſer oder eines dieſes Hydrat enthaltenden Gemiſches herrührt. In der That, wenn man das einfache Baldrianſäurehydrat erwärmt, ſo kocht es regelmäßig bei 175°, und ſetzt man es der Kälte aus, ſo bleibt es bei 15° unter Null noch flüſſig. Erwärmt man aber eine Säure mit größerem Waſſergehalt als dieſe, ſo ſieht man die Flüſſigkeit bald bei 132° kochen, allein ſie verliert hierbei Waſſer, wodurch ihr Kochpunkt erhöht wird. Beim Abkühlen zerſetzt ſich dieſes Hydrat ebenfalls, das Waſſer gefriert und hält zwiſchen ſeinen Eisſchollen das einfache Hydrat feſt, ſo daß das Ganze das Anſehen einer butterartigen Maſſe bekommt.

Dieſe Thatſachen haben uns bewogen die natürliche Baldrianſäure und jene aus Kartoffelfuſelöl für eine und dieſelbe Säure zu halten, ohne uns daran von Verſchiedenheiten hindern zu laſſen, welche beim erſten Anblick beide Säuren zu trennen ſchienen.

3873. Die Umſtände, wobei das Kartoffelfuſelöl ſich in Baldrianſäure verwandelt, ſind von Dumas und Stas, und ſpäter von Balard ſtudirt worden.

Dumas und Stas haben bei wiederholter Deſtillation von Kartoffelfuſelöl mit Salpeterſäure nur eine ſehr geringe Menge Baldrianſäure erhalten, obgleich bei Anwendung von concentrirter Salpeterſäure die Einwirkung ſehr lebhaft iſt.

Vermiſcht man Kartoffelfuſelöl mit concentrirter Schwefelſäure, ſo daß ſich eine Art Aetherſchwefelſäure bildet, und läßt man darauf eine Auflöſung von doppeltchromſaurem Kali wirken, ſo kann man zwei verſchiedene Produkte erhalten Kaum ſind beide Körper miteinander vermiſcht, ſo ſcheidet ſich daraus ein Oel ab, welches leichter als Waſſer und neutral iſt, und die Eigenſchaften und Zuſammenſetzung des baldrianſauren Amyloxydes beſitzt. Läßt man dieſes Oel mit doppeltchromſaurem Kali und verdünnter Schwefelſäure kochen, ſo verwandelt es ſich in Baldrianſäure, welche mit Waſſer überdeſtillirt.

Cahours hat gezeigt, daß dieſe Säure auch unter Einfluß von Platinmohr und atmoſphäriſchem Sauerſtoff entſtehen kann.

Nach Balard iſt die Baldrianſäure offenbar ein Produkt freiwilliger Veränderung, welche gegohrene Flüſſigkeiten bei Berührung mit der Luft erleiden, und iſt zum großen Theil die Urſache des ſtarken Geruches, welchen ſie verbreiten. Balard hat dargethan, daß dieſe Säure ſich auch bei der Veränderung bildet, welche in gewiſſen Fällen butterartige Subſtanzen erleiden; die Rinde des Roqueforter Käſes, im ſüdlichen Frankreich unter dem Namen rhubarbe (Rhabarber) bekannt, hat ihm bei der Deſtillation mit einer verdünnten Säure eine gewiſſe Menge Baldrianſäure geliefert.*)

*) Die Baldrianſäure iſt wegen der Reactionen intereſſant geworden, durch welche ſie aus andern organiſchen Körpern gebildet wird. So hat Winckler vor eini-

Uebrigens hat er auch durch directe Behandlung von Amyl-alkohol mit Chlorſäure baldrianſaures Amyloxyd erhalten, welches mit jenem identiſch war, das durch Einwirkung eines Gemenges von Schwefelſäure und chromſaurem Kali auf dieſen Alkohol gewonnen worden iſt. Die letzten, bei 196° kochenden Produkte ſind beinahe reines baldrianſaures Amyloxyd.

Als endlich Balard den Verſuch der Einwirkung der Salpeterſäure auf Kartoffelfuſelöl wiederholte, hat er ein ſehr intereſſantes Reſultat bekommen.

---

ger Zeit in der Wurzel und dem halbreifen Samen von Athamanta Oreoselinum L. einen neutralen, kryſtalliſirbaren Stoff, das Athamantin, entdeckt, der beim Uebergießen mit concentrirter Schwefelſäure Baldrianſäure entwickelt. (Buchners Repertorium, LXXVII, 169.) Später haben Winckler und Schnedermann (Buchners Repert. LXXXVI, 50; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. LI, 315) das Athamantin näher unterſucht und gefunden, daß es in ſeinen Eigenſchaften ſich den Fetten anſchließt, indem es durch Einwirkung verſchiedener Agentien, namentlich auch der Alkalien, in Baldrianſäure und einen anderen Körper, das Oroſelon, zerlegt werden kann, der die Stelle des Glycerins in den gewöhnlichen Fetten zu vertreten ſcheint.

Das Athamantin wird durch Ausziehen der getrockneten Wurzel mit Alkohol, Verdampfen des Auszugs, Behandeln des Rückſtandes mit Aether, Schütteln der ätheriſchen Löſung mit Thierkohle, Verdampfen, Auflöſen des Zurückgebliebenen in warmem Weingeiſt und Hinſtellen dieſer Auflöſung an einen kalten Ort bereitet, wo es ſich daraus nach und nach in feinen Nadeln ausſcheidet, die durch wiederholtes Auflöſen und Kryſtalliſiren gereiniget werden.

Das Athamantin hat einen eigenthümlichen, ranzig ſeifenartigen, vorzüglich in der Wärme bemerkbaren Geruch und ranzig bitterlichen, hintenher ſchwach kratzenden Geſchmack. Es iſt unlöslich in Waſſer, leicht löslich in Weingeiſt, Aether, Terpenthinöl und fetten Oelen. Aus ſeiner in der Wärme geſättigten Auflöſung in Alkohol oder Aether ſcheidet es ſich beim Erkalten in ölartigen Tropfen aus, die gewöhnlich längere Zeit weich bleiben und dann kryſtalliniſch erſtarren, bisweilen ſich auch in größere Kryſtalle verwandeln. Es iſt ſchmelzbar, und er ſtarrt beim Erkalten wieder zu einer kryſtalliniſchen Maſſe. Bei höherer Temperatur wird es unter Entwicklung von Baldrianſäure zerſtört. Seine Formel iſt: $C_{48}\ H_{30}\ O_7$.

Das Athamantin ſcheint ſich mit ſalzſaurem Gas zu verbinden, dieſe Verbindung wird aber ſehr leicht, beſonders durch die Wärme in Salzſäure, Baldrianſäure und Orojelon zerlegt. Letzteres bleibt als amorphe Maſſe zurück. Es iſt löslich in warmem Alkohol und daraus kryſtalliſirbar. Es iſt geſchmack- und geruchlos, unlöslich in Waſſer, etwas ſchwer löslich in Aether. Auch von Alkalien, beſonders von ſtarken wird es gelöst und daraus durch Säuren wieder präcipitirt. Es iſt ſchmelzbar und wird dabei in der Art verändert, daß es nachher

Die Salpeterſäure kann ſich nicht, wie die Salzſäure und Schwefelſäure, mit Amylalkohol vermiſchen, und ſcheint in der Kälte keine Wirkung darauf auszuüben; gießt man aber ein Volumen Amylalkohol und $1\frac{1}{2}$ Volumen Salpeterſäure in eine Retorte, welche vom Gemeng nur bis zu $\frac{1}{6}$ höchſtens angefüllt werden darf, und erhöht man die Temperatur des Gemenges, bis ſich einige Gasblaſen zu entwickeln beginnen, ſo findet die Einwirkung, welche von dieſer Gasentwicklung angezeigt wird, mit ſo großer Heftigkeit ſtatt, daß man zur Mäßigung derſelben die Retorte in kaltes Waſſer tauchen muß.

In der Retorte findet man, wenn die Reaction nachge-

---

nicht mehr kryſtalliſirt, ſondern amorph bleibt. Bei ſtärkerer Hitze wird es zerſtört. Das Oroſelon hat zur Formel: $C_{26}\ H_{10}\ O_6$, wonach es mit waſſerfreier Benzoeſäure iſomeriſch wäre. Manchmal ſcheidet es ſich nach dem Auflöſen der ſalzſauren Verbindung des Athamantins in kochendem Waſſer als kryſt. Körper aus, der aus dem Oroſelon durch Aufnahme von 1 At. Waſſer entſtanden zu ſeyn ſcheint und vielleicht im Athamantin mit waſſerfreier Baldrianſäure verbunden iſt.

Die Zerlegung des Athamantins in Baldrianſäurehydrat und Oroſelon kann auf folgende Art erklärt werden.

1 At. Baldrianſäure	=	$C_{20}\ H_{20}\ O_4$
1 At. Oroſelon	=	$C_{28}\ H_{10}\ O_3$
1 At. Athamantin	=	$C_{48}\ H_{30}\ O_7$.

Schweflige Säure verhält ſich zum Athamantin wie die Salzſäure; ſie zerlegt es nämlich ebenfalls in Baldrianſäure und Oroſelon, nachdem ſich zuvor eine Verbindung von Athamantin mit ſchwefliger Säure gebildet hat.

Auch durch concentrirte Schwefelſäure wird das Athamantin zerlegt in Baldrianſäure und Oroſelon, welches ſich beim Verdünnen mit Waſſer mehr oder weniger verändert ausſcheidet.

Die Alkalien zerſetzen das Athamantin, wie ſchon erwähnt, ebenfalls zu Baldrianſäure, die ſich mit dem Alkali verbindet, und zu Oroſelon, welches auch im Alkali aufgelöst bleibt, auf Zuſatz von Säuren aber etwas verändert präcipitirt wird, während ſich die Baldrianſäure verflüchtiget.

Das ätheriſche Oel von Athamanta Oreoselinum ſteht nach Wincklers und Schnedermanns Verſuchen in keiner Beziehung zur Baldrianſäure. Es iſt mit dem Terpenthinöl gleich zuſammengeſetzt, und enthält blos eine ſehr geringe Menge eines, wahrſcheinlich erſt durch Einwirkung der Luft entſtandenen ſauerſtoffhaltigen Oeles. Es hat einen ſtark aromatiſchen, etwas wachholderähnlichen Geruch, ſiedet bei 163° und beſitzt ein ſpec. Gewicht von 0,843. Wird es für ſich deſtillirt, ſo geht zuerſt das ſauerſtofffreie Oel über, welches mit ſalzſaurem Gas einen flüſſigen Campher liefert. D. Ueberſ.

laſſen hat, eine ſaure, gelbliche, Baldrianſäure enthaltende Flüſſigkeit, und in der Vorlage, die man am beſten mit Eis abkühlt, zwei Schichten, eine untere, wäſſerige, welche der in der Retorte zurückgebliebenen Flüſſigkeit ähnlich iſt, und eine andere, obenaufſchwimmende, ſtark grün gefärbte. Dieſe obere Schichte enthält, nachdem ſie zur Entfernung der Salpeterſäure und ſalpetrigen Säure, womit ſie gemiſcht iſt, mit Waſſer gewaſchen worden, mehrere Produkte, nämlich: Baldrianſäureäther, ferner einen Körper, der noch nicht iſolirt erhalten werden konnte, der aber bei der Behandlung mit Kali Ammoniak zu entwickeln und eine gelbe, harzige Subſtanz auszuſcheiden ſcheint, endlich ſalpetrigſauren Aether des Amylalkohols.

Dieſer ſalpetrige Aether kocht bei 96°. Er beſitzt eine gelbe Farbe, die in der Wärme dunkler, beim Erkalten aber wieder heller wird. Seine Dämpfe ſind ebenfalls etwas röthlich gefärbt. Das chemiſche Aequivalent deſſelben entſpricht vier Volumen Dampf. Dieſer Aether kann auch auf directe Art erhalten werden, wenn man aus Salpeterſäure und Stärkmehl ſalpetrigſaure Dämpfe entwickelt und dieſe in Amylalkohol leitet.

Chlorkalk übt auf Amylalkohol eine ſehr heftige Wirkung aus; obwohl es indeſſen auſſerordentlich wahrſcheinlich iſt, daß dieſelbe von der Bildung eines dem Chloroform analogen Produktes begleitet iſt, ſo hat man doch noch nicht die nöthigen Verſuche angeſtellt, um dieß beſtätigen zu können.

Weintreſternöl. Huile de marc.

3874. In den Weinländern werden zwei Sorten Weintreſtern unterſchieden, die eine erhält man bei der Bereitung rother Weine, die andere bleibt nach dem Zerquetſchen und Auspreſſen der zur Fabrikation weißer Weine beſtimmten Trauben zurück.

Dieſe letzteren Treſtern werden zu nichts gebraucht; man wirft ſie unmittelbar nach dem Auspreſſen auf den Miſt und weiß nicht, welche Produkte ſie bei der Deſtillation liefern würden. Man weiß auch nicht, welche Produkte man aus den ungegohrenen Treſtern rother Trauben erhalten würde. Es iſt alſo

ungewiß, ob das zuſammengeſetzte Produkt, welches man Weintreſternöl nennt, in der Pflanze ſchon vorhanden iſt, oder ob es ganz oder theilweiſe während der Gährung erſt gebildet wird. Balard, welchem ich nachfolgende Angaben verdanke, hat noch nicht Gelegenheit gefunden, Verſuche zur Löſung dieſer Frage anzuſtellen.

Die Weintreſtern von rothen Trauben, welche mit dem Moſte gegohren haben, werden zu mehreren Zwecken angewendet. Die Grünſpanfabrikanten werfen ſie auf einen Haufen zuſammen und bewahren ſie für ihre Fabrikation auf; allein je nachdem ſie von dieſem oder jenem Gewächs, von dieſem oder jenem Boden, von jungen oder alten Reben erhalten werden, gehen auch die Treſtern entweder in die ſaure oder in die faulige Gährung über; geſchickte Fabrikanten wiſſen daher recht gut eine Wahl zwiſchen beiderlei Treſtern zu machen, welche minder geübte Fabrikanten für einerlei halten.

Der größte Theil dieſer Treſtern wird deſtillirt, und liefert ſo einen Branntwein, der im ſüdlichen Frankreich trois-six de marc genannt wird. Dieſe Deſtillation geſchieht bisweilen beim Weinbergbeſitzer, der ſeine ausgepreßten und aufgehäuften Treſtern von der Weinleſe bis zum Frühjahr aufbewahrt und davon täglich ſo viel deſtillirt, als zur Fütterung ſeiner Schafe ausreicht, welche in den Traubenhüllen und Kernen, und in der bei der Deſtillation zurückbleibenden Schlempe eine ausgezeichnete Nahrung finden. Auf gut eingerichteten Oekonomien iſt der gewonnene Weingeiſt Nebenprodukt; der Schäfer nimmt ſelbſt täglich die Deſtillation jener Menge Treſtern vor, die zur Fütterung der ihm anvertrauten Thiere nöthig iſt.

Allein die Weintreſtern werden bei weitem nicht immer auf ſo nützliche Weiſe verwendet. Der größte Theil davon wird vom Gutsbeſitzer an den Weingeiſtfabrikanten verkauft, der dieſes Produkt unmittelbar mit Dampf deſtillirt, um den darin enthaltenen Alkohol zu gewinnen, und den Rückſtand dieſer Operation auf den Miſt wirft.

Der Spiritusfabrikant beendiget die Deſtillation gewöhnlich erſt, wenn das Deſtillat keinen Weingeiſt mehr enthält. Wird aber dieſe Deſtillation ſo verlängert, bis die letzten Pro-

dukte beinahe nur aus Waſſer beſtehen, ſo ſieht man darauf eine gewiſſe Menge Oel ſchwimmen, welches dem Weingeiſt aus Weintreſtern den wenig angenehmen Geſchmack und Geruch mittheilt.

Ein Theil des Oeles, welches Balard zu ſeinen Verſuchen verwendet hat, iſt auf ſolche Weiſe erhalten worden, daß mit dem im Ofen zurückgebliebenen Feuer die Deſtillation, nachdem kein Weingeiſt mehr übergieng, während der Nacht fortgeſetzt worden iſt, und es unterliegt keinem Zweifel, daß, wenn das Weintreſternöl irgend eine Anwendung fände, man ſich auf dieſe Weiſe eine ziemlich beträchtliche Menge davon verſchaffen könnte.

Der größte Theil des Weintreſternöles, welches Balard beſaß, iſt durch ein anderes Verfahren gewonnen worden, welches jenem ähnlich iſt, womit früher Aubergier das ſeinige erhalten hatte.

Es giebt geſchicktere Weingeiſtfabrikanten, welche den Branntwein aus Weintreſtern kaufen, um daraus einen Weingeiſt von minder unangenehmem Geſchmack zu deſtilliren und auf dieſe Art ein Produkt von größerem Werth zu gewinnen. Indem ſie hiezu die weit geringere Flüchtigkeit der den Weingeiſt verunreinigenden Produkte benützen, deſtilliren ſie dieſe Flüſſigkeit ſo, daß ſie als Deſtillat ſehr ſtarken Weingeiſt und als Rückſtand ein wäſſeriges Phlegma erhalten. Wird dieſes Phlegma mit Waſſer verdünnt, um die auflöſende Kraft der geringen Menge des noch darin vorhandenen Weingeiſtes zu vermindern, ſo ſcheidet ſich nach einigen Augenblicken auf der Oberfläche die ölige Subſtanz aus, wovon hier die Rede iſt.

Das nach der einen oder anderen dieſer Methoden dargeſtellte Oel findet gewöhnlich keine Anwendung. Indeſſen wird es doch manchmal gebraucht, um Getreide-, Kartoffel-, ꝛc. Branntweinen einen anderen Geſchmack zu ertheilen und ihre wahre Abkunft zu maskiren. Es iſt ſchon mehr als ein Stückfaß voll Kornbranntwein um höheren Preis für Branntwein aus Weintreſtern verkauft worden, nachdem man ihn durch Zuſatz einer ſehr geringen Menge Weintreſternöls verändert hatte.

Die Subſtanz welche im Weintreſternöl zum Maskiren

des Kartoffel-, Korn-, ꝛc. Branntweingeſchmackes dient, iſt der Oenanthäther, welcher in großer Menge darin enthalten iſt. Dieſes Oel iſt nämlich eine zuſammengeſetzte Subſtanz, denn es enthält gewöhnlichen Alkohol, Waſſer, Amylalkohol, Oenanthäther und noch andere Produkte, deren Natur noch nicht beſtimmt worden iſt.

Um dieſe verſchiedenen Produkte und namentlich den Amylalkohol zu trennen, unterwirft man das Oel der Deſtillation und ſammelt die verſchiedenen, mehr oder minder flüchtigen Produkte beſonders auf. Diejenigen, welche zwiſchen 90° und 125° übergehen, enthalten viel Waſſer und gewöhnlichen Alkohol; das zwiſchen 125° und 140° überdeſtillirende beſteht hauptſächlich aus Amylalkohol. Die über 140° kochende Subſtanz muß bei Seite gethan werden, um anderweitig zur Darſtellung des Oenanthäthers benützt werden zu können.

Der zwiſchen 125° und 140° aufgeſammelte Theil der Flüſſigkeit wird dann einer neuen Deſtillation unterworfen, wobei man die Vorſicht haben muß, die Zwiſchenprodukte beſonders aufzufangen, welche den beinahe reinen Amylalkohol darſtellen und hierauf zur Zerſetzung des noch dabei befindlichen Oenanthäthers mit einer kleinen Menge Aetzkalis behandelt werden. Man darf dieſes Alkali nicht in zu großem Ueberſchuß anwenden, denn obſchon die Temperatur 130° bis 135° nicht überſchreitet, ſo bildet ſich doch viel Baldrianſäure.

Der hierbei erhaltene Amylalkohol beſitzt genau die nämlichen Eigenſchaften wie das aus Kartoffelbranntwein gewonnene Produkt. Sein Kochpunkt, ſeine Zuſammenſetzung und das ſpec. Gewicht ſeines Dampfes machen ihn damit identiſch.

3876. Dubrunfaut hat unter den Produkten der Gährung der Runkelrübenmelaſſe eine mit dem Kartoffelfuſelöl identiſche ölige Subſtanz gefunden. Er hat dieſelbe ebenfalls aus Branntwein erhalten, der aus dem durch Schwefelſäure in Zucker verwandelten Stärkmehl bereitet wird.

Dieſes Oel wird aus dieſen Branntweinen abgeſchieden, wenn man ſie bei mäßigem Feuer deſtillirt, um ſie ſtärker zu machen und ſie ſo in ſogenannten Weingeiſt von gutem Geſchmack zu verwandeln. Die Theorie dieſer Behandlung iſt leich zu begreifen, denn ſie hat keinen anderen Zweck als vom Al-

kohol, welcher bei 79° kocht, eine bei 132° ſiedende Flüſſigkeit zu trennen, die ſich mithin immer mehr und mehr im Rückſtand von den allmähligen Rectificationen, welchen der Weingeiſt in den gegenwärtigen Apparaten unterworfen wird, anſammelt.

Aus dieſem Grunde verſchwinden dieſe öligen Stoffe auch beinahe gänzlich aus ſorgfältig rectificirtem Alkohol.

Uebrigens iſt zu hoffen, daß die Natur dieſes jetzt hinlänglich gekannten Oeles die Benützung eines directeren und abſoluteren Verfahrens zur Ausſcheidung deſſelben aus den damit verunreinigten Weingeiſtſorten zulaſſen wird.

Aetheriſches Oel der Weine.

Pelouze und Liebig, Ann. d. Pharm. XIX, 241. — Wöhler, Ann. d. Chem. u. Pharm. XLI, 239.

3876. Jedermann weiß, daß eine Miſchung von Waſſer und Alkohol in demſelben Verhältniß, wie ſie im Wein vorhanden iſt, ſo zu ſagen keinen Geruch beſitzt, während man mit der größten Leichtigkeit unterſcheiden kann, ob in einer leeren Flaſche, in welcher kaum noch einige Tropfen Flüſſigkeit enthalten ſind, ſich Wein befand oder nicht. Dieſer charakteriſtiſche Geruch, der allen Weinen im höheren oder geringeren Grade eigen iſt, wird von einer eigenthümlichen Subſtanz bedingt, welche alle Eigenſchaften eines ätheriſchen Oeles beſitzt. *)

Wenn große Quantitäten Wein deſtillirt werden, ſo erhält man am Ende der Operation eine kleine Menge dieſer öligen Subſtanz. Ebenſo erhält man die nämliche Subſtanz bei der Deſtillation der Weinhefe, und beſonders aus der ſogenannten Unterhefe, die ſich am unteren Theil der Fäßer abſetzt. Da dieſe Hefe einen ziemlich dicken Brei bildet, ſo vermengt man ſie mit dem halben Volumen Waſſer und deſtillirt ſie über freiem Feuer mit der nöthigen Vorſicht, um das Anbren-

*) Was im gewöhnlichen Leben die Blume, das Aroma, Bouquet der Weine genannt wird, wird bekanntlich durch den Geruch nicht erkannt; dieſer aromatiſche Stoff darf nach Pelouze und Liebig nicht mit obigem ätheriſchen Oel verwechſelt werden, denn er iſt nach dem, was man darüber weiß, nicht flüchtig, in allen Weinen verſchieden und in den meiſten Weinen fehlend. D. Ueberſ.

nen zu verhüten. Das Deſtillat zeigt 15° Cartier; es wird zum zweitenmale deſtillirt, um es von 22° Stärke zu erhalten. Am Ende dieſer zweiten Deſtillation, wenn der Branntwein nur mehr 15° zeigt, fängt das Oel an überzugehen. Auf 10,000 Kilogr. des Deſtillats erhält man ungefähr einen Kilogramm Oel, und man kann annehmen, daß dieſe Subſtanz $\frac{1}{40000}$ des Weins ausmacht.

Das rohe Oel beſitzt einen ſcharfen Geſchmack; es iſt meiſtens farblos, zuweilen aber grün gefärbt, welche Farbe von der Gegenwart einer kleinen Menge Kupferoxydes herrührt, wovon man ſich leicht durch die Reagentien überzeugen kann; auf Zuſatz einer geringen Quantität Schwefelwaſſerſtoff verſchwindet dieſe Färbung. Durch Rectification erhält man das Oel ganz farblos.

Das ätheriſche Oel der Weine beſteht aus einer Verbindung einer beſonderen, den fetten Säuren analogen Säure mit gewöhnlichem Aether. Es gehört daher ganz zur Klaſſe der zuſammengeſetzten Aetherarten.

Liebig und Pelouze, welche dieſe Subſtanz unterſucht haben, haben die neue Säure Oenanthſäure und folglich das ätheriſche Oel Oenanthäther oder Oenanthſäure-Aether genannt.

3877. Oenanthſäure-Aether. Der rohe Aether enthält eine veränderliche Menge von freier Säure beigemiſcht; da er flüchtiger iſt als die Säure, ſo kann man ihn von dieſer einigermaſſen durch eine einfache Deſtillation trennen, indem man nur das erſte Viertel des Deſtillats beſonders auffängt. Um ihn völlig rein zu erhalten, iſt es beſſer, ihn mehrmals mit einer warmen Auflöſung von kohlenſaurem Natron zu ſchütteln, welche die Säure ohne Veränderung des Aethers auflöst. Das Gemeng iſt milchähnlich und klärt ſich auch bei langem Stehen nicht, läßt man es aber einige Zeit lang kochen, ſo ſcheidet ſich der Aether ab und bildet auf der Oberfläche der wäſſerigen Flüſſigkeit eine Schichte, welche leicht abgenommen werden kann. Durch bloße Digeſtion mit Stücken von Chlorcalcium kann man ihm hierauf leicht die geringe Menge Waſſers oder Alkohols, die er noch enthalten kann, entziehen.

Der auf dieſe Weiſe gereinigte Aether iſt dünnflüſſig ungefähr wie ätheriſches Senföl, farblos, von außerordentlich ſtarkem und beinahe berauſchendem Weingeruch, wenn man viel Dampf auf einmal einathmet. Sein Geſchmack iſt ſehr ſtark und unangenehm. Er löst ſich leicht in Aether und Alkohol, ſelbſt wenn letzterer ziemlich verdünnt iſt; vom Waſſer aber wird er nicht merklich aufgelöst. Sein ſpecifiſches Gewicht iſt 0,862. Er beſitzt eine ſehr geringe Flüchtigkeit; deſtillirt man ihn mit Waſſer, ſo gehen etwa mit 1 Kilogramm Waſſerdampf höchſtens nur 12 Grammen Aether über. Er kocht zwiſchen 225 und 230° C. unter einem Drucke von 0,747 M. Er enthält:

36 Atome Kohlenſtoff . .	1375,86	72,39
36 Atome Waſſerſtoff . .	224,63	11,82
3 Atome Sauerſtoff . .	300,00	15,79
	1900,49	100,00.

Das gefundene ſpec. Gewicht ſeines Dampfes iſt 10,508, und die berechnete Dichtheit . . . . 10,476.

Der Oenanthäther wird durch ätzende Alkalien ſogleich zerſetzt, die kohlenſauren Alkalien aber verändern ihn nicht merklich. Auch wird er, ſelbſt unter Einfluß einer gelinden Wärme, weder von gasförmigem noch von wäſſerigem Ammoniak verändert.

Beim Kochen mit Aetzkalilauge verſchwindet er nach einigen Augenblicken; wird dieſer Verſuch in einem Deſtillirapparat angeſtellt, ſo erhält man eine beträchtliche Menge Alkohol, und die rückſtändige Flüſſigkeit enthält eine in Waſſer ſehr lösliche Verbindung von Oenanthſäure mit Kali. Zerſetzt man dieſe Verbindung durch Schwefelſäure, ſo wird die Oenanthſäure ſogleich ausgeſchieden, und begibt ſich als eine ölige, farbloſe Schichte auf die Oberfläche der Flüſſigkeit.

3878. Oenanthſäure. Die aus ihren alkaliſchen Verbindungen mittelſt Schwefelſäure abgeſchiedene Oenanthſäure muß ſehr ſorgfältig mit warmem Waſſer gewaſchen werden. Man kann ſie hierauf entweder durch Schütteln mit Chlorcalcium oder durch Stehenlaſſen über concentrirter Schwefelſäure im luftleeren Raum entwäſſern.

Man erhält auf dieſe Weiſe Oenanthſäurehydrat. Dieſe Säure iſt bei 13° vollkommen weiß und von butterartiger Conſistenz; allein bei höherer Temperatur ſchmilzt ſie und bildet ein farb- und geruchloſes Oel, welches Lackmus röthet und ſich leicht in ätzenden und kohlenſauren Alkalien auflöst. Dieſe Säure bildet, wie alle fetten Säuren, zwei Reihen von Salzen, ſaure, jedoch ohne bemerkbare ſaure Reaction, und neutrale mit ſehr deutlicher alkaliſcher Reaction. Sie löst ſich leicht in Alkohol und Aether auf. Neutraliſirt man eine warme Auflöſung der Oenanthſäure mit Kali, bis die Flüſſigkeit weder eine ſaure noch eine alkaliſche Reaction zeigt, und läßt man erkalten, ſo geſteht die Flüſſigkeit zu einem aus außerordentlich feinen Nadeln beſtehenden Brei, der nach dem Trocknen ein ſeidenartiges Anſehen beſitzt; dieß iſt das ſaure önanthſaure Kali.

Löst man Oenanthſäure in der Wärme in kohlenſaurem Natron auf, dampft die Flüſſigkeit zur Trockne ab und digerirt den Rückſtand mit Alkohol, ſo löst ſich neutrales önanthſaures Natron auf, während das überſchüſſige kohlenſaure Natron zurückbleibt. Die Auflöſung des önanthſauren Salzes geſteht beim Erkalten zu einer gallertartigen, halbdurchſcheinenden Maſſe.

Bringt man in der Kälte Oenanthſäure zu einer Auflöſung von eſſigſaurem Bleioxyd, ſo bilden ſich ſogleich weiße Flocken eines unauflöslichen Salzes. Eſſigſaures Kupferoxyd bringt eine ähnliche Zerſetzung hervor. Dieſe Verbindungen ſind ſaure, in Waſſer unauflösliche Salze, die ſich aber leicht in Alkohol auflöſen; man kann ſie durchs Erkalten einer geſättigten alkoholiſchen Auflöſung kryſtalliſirt erhalten.

Indeſſen iſt es ſehr ſchwer, auf dieſe Weiſe von anhängender Säure freie Salze zu erhalten. Wäſcht man ſie mit Alkohol, ſo zerſetzen ſie ſich in überſaure und in baſiſche Salze. Es iſt daher bis jetzt die Sättigungscapacität dieſer Säure noch nicht genau beſtimmt worden.

Das Oenanthſäurhydrat enthält:

C_{28}	1070,12	69,22
H_{28}	174,71	11,39
O_{3}	300,00	19,39
	1544,83	100,00.

Waſſerfreie Oenanthſäure. Wird das Oenanthſäurehydrat der Deſtillation unterworfen, ſo verliert es ſein Waſſer und verwandelt ſich in waſſerfreie Säure. Im Anfange geht ein Gemenge von Hydrat und Waſſer über, hierauf aber erhält man die waſſerfreie Säure. Das Kochen beginnt bei 260° und ſteigt zuletzt bis auf 293 bis 295°, dann aber färbt ſich die Säure ein wenig.

Die waſſerfreie Säure beſitzt einen höheren Kochpunkt als das Hydrat; ebenſo iſt auch ihr Schmelzpunkt höher. Die geſchmolzene waſſerfreie Oenanthſäure wird erſt bei 31° feſt.

Die waſſerfreie Säure gibt bei der Analyſe:

28 Atome Kohlenſtoff . .	1070,12	74,71
26 Atome Waſſerſtoff . .	162,23	11,33
2 Atome Sauerſtoff . .	200,00	13,96
	1432,35	100,00.

In Beziehung auf das Vorkommen der Säure im Wein müſſen weitere Verſuche entſcheiden, ob ſie in den Kernen der Weintrauben, oder in dem Safte der letzteren, vielleicht in Verbindung mit einem Alkali, aufgelöst enthalten iſt, oder auch, ob ſie wie andere flüchtige, fette Säuren durch Oxydation fixer fetter Säuren entſteht. Dieſe letztere Meinung würde übrigens durch Verſuche von Laurent unterſtützt, der die Oenanthſäure mittelſt der Einwirkung der Salpeterſäure auf Oelſäure erhalten zu haben glaubt. Dieſes Reſultat von höchſtem Intereſſe bedarf der Beſtätigung, ſeitdem man erkannt hat, daß ſich bei dieſer Reaction eine der Oenanthſäure ſehr ähnliche, aber doch davon verſchiedene Säure bildet. Indeſſen ſcheint Laurents Anſicht doch ſehr wahrſcheinlich zu ſeyn. Es iſt möglich, daß ſich der Oenanthäther in den Weinen entweder während der Gährung oder erſt beim Lagern der Weine bilde. Der viel ſtärkere Geruch, welchen alle alten Weine beſitzen, kann von einer größeren Menge Oenanthäthers herrühren.

Die Oenanthſäure kommt gewiß in allen Weinen vor, und es iſt wahrſcheinlich, daß der Oenanthäther eine beſondere Wirkung auf den Organismus ausübt, welche die berauſchende Eigenſchaft des Alkohols vermehrt, oder ihr wenigſtens einen beſonderen Charakter ertheilt.

Die Gegenwart dieſes Aethers in den Weinen unterſcheidet auch in chemiſcher Beziehung dieſe Flüſſigkeiten ſehr wohl von anderen gegohrenen Pflanzenſäften. Vielleicht gelingt es in der Folge, gewiſſe beſondere Stoffe, wodurch ſich die verſchiedenen Weinſorten characteriſiren, und die bis jetzt, ohne Zweifel ihrer geringen Menge halber, der Unterſuchung entgangen ſind, ebenſo darzuſtellen. Wenigſtens wäre hiezu einige Hoffnung vorhanden, wenn man in dieſer Beziehung die Rheinweine und gewiſſe Elſäſſer Weine, welche ein ſehr ſtarkes Bouquet haben, unterſuchen würde.

Man kann aus der iſolirten Oenanthſäure wieder Oenanthäther darſtellen. Wenn man 5 Theile ätherſchwefelſaures Kali mit einem Theil Oenanthſäurehydrat erwärmt, ſo ſchmilzt das Gemeng zuſammen, und erhitzt man bis auf 150°, ſo ſcheidet ſich auf der Oberfläche eine ölige Flüſſigkeit ab, welche ein Gemiſch von neugebildetem Oenanthäther und noch freier Säure iſt. Wird dieſe ölige Schichte abgenommen und mit einer Auflöſung von kohlenſaurem Natron erwärmt, ſo löst ſich die freie Säure auf und der Aether bleibt im reinen Zuſtande zurück. Nach dem Schütteln mit einer Auflöſung von eſſigſaurem Bleioxyd, ſammelt er ſich mit ſeinem charakteriſtiſchen Geruch wieder auf der Oberfläche, ohne daß ſich weiße Flocken von önanthſaurem Bleioxyd bilden.

Beim Kochen eines Gemenges von Holzgeiſt, concentrirter Schwefelſäure und Oenanthſäure in gehörigen Verhältniſſen hat Cahours önanthſaures Methyloxyd erhalten.

3879. Die Quitten beſitzen einen Geruch, welcher ſehr deutlich an den des Oenanthäthers erinnert; derſelbe hat beſonders in der Schale ſeinen Sitz. Unterwirft man die Schale reifer Quitten der Deſtillation, ſo ſammeln ſich auf der Oberfläche des übergehenden Waſſers Tröpfchen von einem Oel an, welches einen ſtarken und angenehmen Quittengeruch beſitzt. Deſtillirt man daſſelbe mit Kalilauge, bis die Flüſſigkeit geruchlos wird, ſo bekommt man in der Vorlage ein ähnlich riechendes ätheriſches Oel.

Die geruchloſe Kalilöſung wird milchig, wenn man ſie mit Schwefelſäure ſättiget. Beim Erwärmen ſcheidet ſich dar-

aus ein flüßiges Fett ab, welches bei ungefähr + 10° feſt wird, geruchlos, leicht ſchmelzbar und in alkaliſchen Laugen wieder leicht löslich iſt. Dieſes von Wöhler beobachtete Verhalten ſcheint dafür zu ſprechen, daß die Quittenſchalen wirklich Oenanthäther enthalten, was durch Verſuche mit größeren Mengen wahrſcheinlich außer Zweifel geſetzt werden wird.

Getreidefuſelöl.

(Zuſatz.)

Scheele, Opusc. II, 275; auch Crells Annal. 1785, I, 61. — Hermbſtädt, Crells Ann. 1786, II, 53. — Körte und Gehlen, Schweigg. Journ. I, 273. — Buchner, Repertorium f. d. Pharm. XXIV, 270. — Mulder, Pogg. Annal. XLI, 582. — Kolbe, Ann. d. Chem. u. Pharm. XLI, 53. — Mulder, Ann. d. Chem. u. Pharm. XLV, 67; auch Journ. f. prakt. Chem. XXXII, 219.

Im Getraidebranntwein iſt ebenſo wie im Kartoffelbranntwein ein flüchtiges Oel von ſehr widerlichem, betäubendem, lange anhaltendem Fuſelgeruch und ſcharfem Geſchmack enthalten, welches ſich abſcheiden läßt, wenn man einige Eimer Lutter bei gelindem Feuer rectificirt, wobei das Fuſelöl im Phlegma zurückbleibt. Wirft man in dieſes ſo viel Kochſalz, als ſich auflöſen kann, und ſetzt hierauf bei gewechſelter Vorlage und verſtärktem Feuer die Deſtillation fort, ſo geht das Fuſelöl über und kann von dem ebenfalls mit übergehenden Waſſer leicht getrennt werden.

Bei der Getreidebranntweinbrennerei bleibt das Fuſelöl zum Theil auch auf dem wollenen Tuche zurück, durch welches man den aus dem Kühlrohr auslaufenden Branntwein filtriren läßt, und bildet in dieſem rohen Zuſtande eine grünlichbraune, ſchmierige Maſſe von intenſivem betäubendem Fuſelgeruch.

Dieſes Oel iſt aber vom Kartoffelfuſelöl weſentlich verſchieden; es enthält nämlich keine Spur von Amylalkohol, ſondern ſtellt ein Gemenge von einem neutralen Oele, dem ſogenannten Kornöle, mit Oenanthäther, freier Oenanthſäure und Margarinſäure dar.

Wird das rohe Oel ſo lange mit Waſſer deſtillirt, bis es geruchlos wird, ſo kann man das Kornöl und den Oenanthäther größtentheils von der freien Oenanthſäure und Margarinſäure abſcheiden, indeſſen wird hie-

zu eine Tage lange Deſtillation erfordert. Der Rückſtand von Oenanthſäure und Margarinſäure bildet einen beim Erkalten erſtarrenden Fettkuchen, der gewöhnlich durch etwas Kupferoxyd aus dem Kühlrohre grün gefärbt iſt.

Durch Verſeifen mit Alkali und Filtriren der verdünnten Löſung können das ausgeſchiedene Kupferoxyd und die übrigen Verunreinigungen vollſtändig getrennt werden. Durch Verſetzen der kochenden Seifenlöſung mit verdünnter Schwefelſäure werden die Oenanthſäure und Margarinſäure wieder abgeſchieden. Dieſe beiden Säuren laſſen ſich durch Auflöſen in kochendem Alkohol, Kryſtalliſirenlaſſen, wiederholtes Verſeifen der kryſtalliniſchen, aus Alkohol ausgeſchiedenen und gepreßten Maſſe, Ausſcheiden mit Säure und Umkryſtalliſiren aus Alkohol von einander trennen. Man bekommt auf dieſe Weiſe endlich eine bei 60° ſchmelzende Säure mit allen Eigenſchaften der Margarinſäure.

Wenn aus der alkoholiſchen Auflöſung der beiden fetten Säuren keine Margarinſäure mehr herauskryſtalliſiren will, ſo enthält jene größtentheils die Oenanthſäure aufgelöst; auch iſt das Papier, zwiſchen dem die ausgeſchiedene Margarinſäure ausgepreßt wurde, ganz damit getränkt. Man kann ſie durch kohlenſaures Natron ausziehen, aber auf keine Weiſe vollkommen von der Margarinſäure befreien.

Das vom rohen Fuſelöle abdeſtillirte flüchtige Oel beſteht, wie geſagt, aus dem Kornöle, dem etwas Oenanthäther und noch eine kleine Menge Margarinſäure beigemiſcht iſt. Durch Deſtillation über Aetzkali wird das Kornöl, welches von Mulder Oleum siticum genannt worden iſt, rein erhalten. Daſſelbe beſitzt einen vom rohen Fuſelöl ganz verſchiedenen, dem Phellandrium einigermaſſen gleichkommenden, ſehr durchdringenden Geruch, einen ſcharfen Geſchmack, eine hell grüngelbe Farbe und dickflüſſige Conſiſtenz. Es beſteht aus:

$$C_{48}\ H_{34}\ O.$$

Was das Vorkommen der Margarinſäure im Deſtillat aus gegohrnem Getreide betrifft, ſo findet daſſelbe ſeine Erklärung in einem Verſuche Kolbes, welcher ſich überzeugt hat, daß in der That Margarinſäure in geringer, jedoch ganz bemerkbarer Menge mit Waſſer überdeſtillirt werden kann, was bei ihrer Eigenſchaft, für ſich deſtillirbar zu ſeyn, zu erwarten war. Mulder vermuthet wegen der großen Annäherung in der Zuſammenſetzung der Oenanthſäure und der Margarinſäure, daß die Oenanthſäure bei ihrer Verflüchtigung theilweiſe in Margarinſäure verwandelt werden könne, daß alſo die Margarinſäure, welche der Oenanthſäure im Ge-

treidefuſelöl beigemengt iſt, ein Zerſetzungsprodukt der Oenanthſäure ſey. Die Menge der in dieſem Fuſelöl vorhandenen Margarinſäure iſt nicht immer gleich und wahrſcheinlich von den Umſtänden abhängig, unter welchen die Deſtillation vorgenommen wird. *)

Aethal. Éthal.

Chevreul, Recherches sur les corps gras d'origine animale 161 u. 239. — Lecanu u. Buſſy, Journ. d. Pharm. XII, 625; auch Geigers Mag. XVII, 150. — Dumas u. Peligot, Ann. de Chim. et de Phys. LXII, 1; auch Ann. d. Pharm. XIX, 290. — Dumas u. Stas, Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXV, 139. — Laurence Smith, Ann. d. Chem. u. Pharm. XLII, 241. — Prevoſtaye u. Deſſains, Compt. rend. XV, 592; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XXIV, 319.

3880. Das Aethal iſt eine Subſtanz, die ſich durch die Geſammtheit ihrer Reactionen wie auch durch ihre Zuſammenſetzung dem gewöhnlichen Alkohol anreiht; in der That beſitzt dieſer Körper eine ſolche Zuſammenſetzung, daß man ihn, wie den Aether und Alkohol, als aus einem Doppelkohlenwaſſerſtoff und Waſſer beſtehend betrachten kann, woran Chevreul durch die Benennung Aethal erinnern wollte, welche aus der Vereinigung der erſten Sylben der Wörter Aether und Alkohol entſtanden iſt.

Deſtillirt man das Aethal mit waſſerfreier Phosphorſäure, ſo wird dieſe Subſtanz zerlegt in Waſſer, welches ſich mit der Säure verbindet, und in einen mit dem ölbildenden Gas polymeriſchen Kohlenwaſſerſtoff.

---

*) Wir fügen der Beſchreibung der Fuſelöle die Bemerkung bei, daß bei der Gährung vieler anderer Pflanzenſäfte oder Pflanzenauszüge flüchtige Oele entſtehen, welche den Namen Fermentöle, Fermentolea erhalten haben. So hat Büchner in Mainz (Repert. f. d. Pharm. LIII, 299) bei längerer Maceration des Tauſendguldenkrautes mit Waſſer das Auftreten eines ſtarken Geruches wahrgenommen, und als er den gegohrenen Auszug deſtillirte, bekam er ein wäſſeriges Deſtillat von eigenthümlichem, ſehr durchdringendem und belebendem Geruche, auf welchem einige Tropfen eines neutralen, grünlichen, dünnen ätheriſchen Oeles ſchwammen, welches einen ſehr brennenden, aber nicht lange anhaltenden Geſchmack und den Geruch des wäſſerige Deſtillats im höchſten Grade beſaß. Später ſind, wie geſagt, bei gleicher Behandlung anderer Pflanzen mehrere analoge Produkte erhalten worden.

D. Ueberſ.

Einfaches Schwefelſäurehydrat bildet, indem es in der Wärme auf Aethal wirkt, eine der Aetherſchwefelſäure analoge Säure.

Die Waſſerſtoffſäuren bringen Verbindungen hervor, deren Zuſammenſetzung die größte Analogie mit jener des Chlorwaſſerſtoffäthers beſitzt. *)

Das Aethal iſt im reinen Zuſtande farblos, bei gewöhnlicher Temperatur feſt, geſchmacklos, beinahe geruchlos, halbdurchſcheinend wie Wachs, ohne Wirkung auf Lackmus, unlöslich in Waſſer, in allen Verhältniſſen löslich in Alkohol von 82 Proc. bei einer Temperatur von 34 °.

Das Aethal ſchmilzt bei 48 ° und kryſtalliſirt beim Erkalten in kleinen glänzenden Blättern, woran man bisweilen ſtrahlenförmige Nadeln wahrnimmt; die nämliche Form nimmt es an, wenn es ſich langſam aus ſeiner alkoholiſchen Auflöſung abſcheidet. Wird es in einer kleinen Schale im Sandbade erwärmt, ſo verflüchtiget es ſich ganz ohne Zerſetzung. Es läßt ſich wie die fetten Oele entzünden. Wäſſerige und alkoholiſche Alkalilöſungen haben keine Wirkung auf Aethal. Feſtes Kali- oder Natronhydrat verhält ſich zu dieſer Subſtanz wie zu Alkohol, d. h. es findet Waſſerzerſetzung und Bildung von Aethalſäure unter Waſſerſtoffentwicklung ſtatt.

Um das Aethal im reinen Zuſtande darzuſtellen, wird folgende Methode angewendet:

Man nimmt zwei Theile Wallrath, ſchmilzt ſie und ſetzt nach und nach einen Theil Kalihydrat in kleinen Stücken unter beſtändigem Umrühren hinzu; die Verbindung geht raſch unter Wärmeentwicklung vor ſich. Wenn ſie beendiget zu ſeyn ſcheint, und die gebildete Seife die ganze Maſſe feſt gemacht hat, behandelt man ſie mit Waſſer, hierauf mit einem leichten Ueberſchuß von Salzſäure.

Das Aethal und die frei gewordenen Säuren bilden mittelſt der Wärme auf der Oberfläche eine ölige Schichte, die man durch Abgießen trennt. Es iſt noch eine zweite, der eben beſchriebenen gleiche Verſeifung dieſes Produktes nothwendig, um die geringe Menge Wallraths zu zerſetzen, welche nach der erſten Behandlung noch geblieben iſt.

*) Es ſind dieß in der That Eigenſchaften, die wir an den Körpern erkannt haben, welche ſich wie der Alkohol verhalten.

Werden die fetten Säuren zum zweitenmal durch Salzſäure ausgeſchieden, ſo erhält man dann mittelſt in Ueberſchuß angewandten gelöſchten Kalkes Kalkſeifen, welche mit Aethal gemengt ſind; dieſer letztere Körper wird in Alkohol gelöst, dann nach dem Verdampfen des Alkohols in Aether aufgelöst, der ihn nach dem Verdunſten im vollkommen reinen Zuſtande zurückläßt. Wird er der Deſtillation unterworfen, ſo bleibt kein Rückſtand.

Das auf dieſe Weiſe bereitete Aethal beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

C_{64}	2448,4	79,6
H_{68}	425,0	13,8
O_2	200,0	6,6
	3073,4	100,0.

3881. **Ceten.** Deſtillirt man das Aethal mehrmals mit gepulverter geſchmolzener Phosphorſäure, ſo kann man ihm eine gewiſſe Wäſſermenge entziehen; allein um das Ceten ſich im vollkommen reinen Zuſtande zu verſchaffen, muß man waſſerfreie Phosphorſäure anwenden. Deſtillirt man das Aethal ein- oder zweimal über gewöhnliche geſchmolzene Phosphorſäure und rectificirt das Deſtillat hierauf über waſſerfreie Säure, ſo erhält man ein ſehr reines Produkt. Das auf dieſe Weiſe bereitete Ceten hat folgende Zuſammenſetzung:

C_{64}	2448,4	85,9
H_{64}	400,0	14,1
	2848,4	100,0.

Daraus und aus dem weiter oben Geſagten geht hervor, daß das Aethal einen mit dem ölbildenden Gaſe iſomeren Kohlenwaſſerſtoff enthält, der aber von jenem durch den Verdichtungszuſtand ſeiner Elemente ſehr verſchieden iſt.

In der That muß er nach dem ſpecifiſchen Gewichte ſeines Dampfes betrachtet werden als beſtehend aus 16 Volumen Kohlenſtoffdampf und 16 Vol. Waſſerſtoff, verdichtet zu einem einzigen Volumen. Jedes Atom entſpricht alſo 4 Volumen, gerade ſo, wie man es auch beim Methylen und ölbildenden Gaſe gefunden hat.

Das Ceten iſt im reinen Zuſtande flüßig, farblos, ölartig und bringt auf Papier einen Fleck hervor. Es kocht bei 275°

und deſtillirt unverändert über; es iſt unlöslich in Waſſer, ſehr löslich in Alkohol, ohne Wirkung auf Reagenspapiere. Es hat keinen beſondern Geſchmack; wird es entzündet, ſo brennt es nach Art der fetten Oele, mit ſehr reiner weißer Flamme.

Obſchon das Aethal unter dem Einfluß der Phosphorſäure einen Kohlenwaſſerſtoff liefert, wie dieß auch beim Alkohol der Fall iſt, wenn er denſelben Verhältniſſen ausgeſetzt wird, ſo hätte man doch die Natur des Aethals noch nicht als bekannt annehmen können, wenn nicht Erſcheinungen anderer Art die darüber herrſchende Anſicht unterſtützt hätten.

3882. Cetenſchwefelſäure. Obgleich es bisher noch nicht gelungen iſt, das einfache Cetenhydrat im iſolirten Zuſtande zu erhalten, ſo kann man doch eine Verbindung darſtellen, worin nach der Meinung einiger Chemiker daſſelbe enthalten iſt, und welche jedenfalls für die Theorie ebenſo, wenn nicht mehr entſcheidend iſt, nämlich die der Aetherſchwefelſäure entſprechende Verbindung. Die Bereitung derſelben iſt ſehr leicht, ihre Reinigung aber außerordentlich ſchwierig.

Bringt man Aethal in der Kälte mit gewöhnlicher Schwefelſäure zuſammen, ſo wirkt ſie nicht darauf ein; erhitzt man aber im Waſſerbad und rührt die Maſſe ſehr oft um, ſo verbinden ſich beide Körper, und es entſteht die Cetenſchwefelſäure.

Wird das rohe Produkt in Alkohol aufgelöst und mit einer weingeiſtigen Auflöſung von Aetzkali geſättiget, ſo bildet ſich ſchwefelſaures Kali, welches ſich abſetzt, und cetenſchwefelſaures Kali, welches nebſt überſchüſſigem Aethal aufgelöst bleibt.

Das Produkt kryſtalliſirt aus der filtrirten und abgedampften Flüſſigkeit; löst man es wieder in Alkohol auf, ſo ſcheiden ſich noch einige Spuren ſchwefelſauren Kalis davon ab; man verdampft dann den Alkohol wieder und läßt zum zweitenmal kryſtalliſiren.

Das neue Produkt enthält das cetenſchwefelſaure Salz und Aethal. Zerreibt man es mit Aether, und wäſcht es damit in der Kälte auf einem Filtrum aus, ſo lange ſich noch

etwas auflöst, ſo kann man es von allem dabei befindlichen Aethal befreien, ſo daß das cetenſchwefelſaure Kali zurückbleibt. Daſſelbe enthält:

1 At. ſchwefelſaures Kali . . .	1090	23,9
1 At. Schwefelſäure.	501	11,0
64 At. Kohlenſtoff	2448	53,7
66 At. Waſſerſtoff	412	9,0
1 At. Sauerſtoff	100	2,4
	4551	100,0.

Die rationelle Formel dieſer Verbindung iſt demnach:

$$SO_3, KO + SO_3, C_{64} H_{64}, H_2O.$$

Man ſieht, daß dieſelbe dem ätherſchwefelſauren Kali vollkommen entſpricht.

3883. Chlorwaſſerſtoff-Ceten. Vermiſcht man in einer Retorte ungefähr gleiche Volumen Aethal und Phosphorchlorid, beide in Stücken, ſo entſteht bald eine ſehr lebhafte Reaction; beide Körper ſchmelzen, erwärmen ſich, es tritt lebhaftes Aufbrauſen und Entwicklung einer großen Menge Salzſäure ein. Erwärmt man hierauf die Retorte, ſo erhält man Phosphorchlorür, hierauf Phosphorchlorid und endlich Chlorwaſſerſtoffceten. In der Retorte bleibt Phosphorſäure und wahrſcheinlich Cetenphosphorſäure zurück.

Es iſt gut, das Deſtillat über etwas Phosphorchlorid zu rectificiren.

Die auf dieſe Weiſe erhaltene Subſtanz wird mit kaltem Waſſer behandelt, welches einem großen Theil des dabei befindlichen Chlorphosphors zerſtört. Das ſich abſcheidende ölige Produkt hält indeſſen noch immer etwas davon zurück, was man durch fünf- bis ſechsmaliges Kochen mit Waſſer entfernen kann. Man beendiget die Reinigung durch Deſtillation über eine kleine Menge friſchgeglühten gelöſchten Kalkes.

Die Analyſe des auf dieſe Weiſe erhaltenen Produktes führt zur Formel:

C_{64}	2448	74,1
H_{66}	412	12,4
Cl_2	442	13,5
	3302	100,0.

Wir haben umſonſt verſucht, ein Jodwaſſerſtoff-Ceten zu erzeugen; ungeachtet aller Sorgfalt iſt es uns unmöglich geweſen, ein beſtimmtes Produkt zu erhalten. *)

3884. Aethalſäure. Mengt man einen Theil Aethal mit fünf bis ſechs Theilen eines Gemenges von Aetzkali und gebranntem Kalk und erhitzt man das Gemeng bis ungefähr auf 210 bis 220°, ſo nimmt man die Entwicklung einer reichlichen Menge vollkommen reinen Waſſerſtoffgaſes wahr.

Nimmt man etwa 20 Grammen Aethal, ſo dauert die Gasentwicklung einige Stunden lang; zertheilt man den Rückſtand in Waſſer und überſättiget ihn mit Salzſäure, ſo ſcheiden ſich weiße Flocken ab, die man nach dem Kochen mit der ſauren Flüſſigkeit gut mit Waſſer auswäſcht.

Man läßt hierauf dieſe Flocken mit Barytwaſſer kochen, dampft das Gemenge zur Trockne ein und behandelt den Rückſtand mit kochendem Alkohol, um das Aethal, welches der Einwirkung hätte entgehen können, auszuziehen Das auf dieſe Weiſe gereinigte Barytſalz liefert, wenn es durch Salzſäure zerſetzt wird, eine Säure, welche wir Aethalſäure, acide éthalique nennen.

Um die Aethalſäure ganz rein zu bekommen, muß man ſie in Aether auflöſen, wodurch man noch einige Spuren äthalſauren Baryts, welche der Einwirkung der Salzſäure hätten entgehen können, abſcheidet.

---

*) An obige Cetenverbindungen reiht ſich das dem xanthogenſauren Kali entſprechende cetenkohlenſchwefelſaure Kali, welches von Prevoſtaye und Deſſains dargeſtellt und analyſirt worden iſt. Daſſelbe entſteht durch Auflöſen von Aethal in Schwefelkohlenſtoff bis zur Sättigung und Vermiſchen der klaren Flüſſigkeit mit gepulvertem Kalihydrat, wodurch man nach einigen Stunden eine breiartige Maſſe erhalt, die nach gelindem Erwärmen mit dem 3—4fachen Volumen Alkohol von 40° und Abkühlen der abgegoſſenen Flüſſigkeit ein ſehr voluminöſes Salz liefert, das durch Waſchen und Kryſtalliſiren rein erhalten wird. Es iſt weiß, geruchlos, fettig anzufühlen, in kaltem Alkohol wenig löslich und verbrennlich. Die Analyſe führte zur Formel: $CS_2, KO + CS_2, C_{64} H_{64}, H_2O$. Auch ein analoges Barytſalz wurde dargeſtellt und analyſirt

Es iſt klar, daß man in dieſen Verbindungen auch ein dem Aeihyl und Aethyloxyd analoges Cetyl ($C_{64} H_{66}$) und Cetyloxyd ($C_{64} H_{66} O$) annehmen kann.

D. Ueberſ.

Die auf dieſe Art dargeſtellte Aethalſäure iſt ein feſter, ungefärbter, geſchmackloſer Körper und leichter als Waſſer. Wird ſie bei gelinder Wärme geſchmolzen, ſo wird ſie zwiſchen 55 und 60° C. wieder feſt und bildet dann feine, glänzende, zu ſtrahlenförmigen Gruppen vereinigte Nadeln. Sie iſt unauflöslich in Waſſer, löst ſich dagegen leicht in kochendem Alkohol und Aether. Dieſe concentrirten Auflöſungen geſtehen beim Erkalten zu einer Maſſe; ſind ſie verdünnt, ſo kryſtalliſirt daraus die Säure in feinen Nadeln. Wird dieſelbe in einer kleinen Schale erhitzt, ſo kocht ſie wie das Aethal und verflüchtiget ſich, ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen.

Die Analyſe der Aethalſäure führt zu folgendem Reſultat:

C_{64}	2448,6	75,34
H_{64}	401,4	12,35
O_4	400,0	12,31
	3250,0	100,00.

Aethalſaure Salze. Alle äthalſauren Salze ſind in Waſſer und Alkohol unauflöslich, mit Ausnahme des Kali-, Natron- und Ammoniakſalzes. Die unlöslichen äthalſauren Salze bereitet man durch Fällung der in Alkohol aufgelösten Metalloxydſalze mit einer alkoholiſchen Auflöſung von äthalſaurem Kali oder Natron. Die Verbindungen der Aethalſäure mit Kalk, Baryt, Magneſia, Eiſenoxydul, Zinnoxydul, Bleioxyd und Silberoxyd ſind weiß; äthalſaures Eiſenoxyd iſt dunkelgelb, das Kobaltſalz roſenfarbig, das Kupferſalz blaßgrün. Das äthalſaure Bleioxyd iſt ſehr leicht ſchmelzbar; das Silberſalz verändert ſich ſehr leicht.

Aethalſaures Kali. Schmilzt man Aethalſäure mit kohlenſaurem Kali zuſammen, ſo bildet ſich, unter Entwicklung von Kohlenſäure, äthalſaures Kali. Behandelt man die Maſſe mit kochendem Alkohol, ſo erhält man eine Auflöſung von äthalſaurem Kali, während das überſchüſſige kohlenſaure Kali im Rückſtand bleibt. Das äthalſaure Kali kryſtalliſirt beim Erkalten des Alkohols.

Dieſes Salz iſt weiß, perlmutterartig; durch viel Waſſer wird es zerſetzt, von wenig Waſſer aber aufgelöst. Alkohol löst es vollſtändig auf, Aether entzieht ihm nichts und löst es

nicht. Es ſchmilzt ohne Veränderung und ohne Gewichtsverluſt. Die Zuſammenſetzung dieſes Salzes iſt folgende:

C_{64}	2448,6	65,7
H_{62}	387,5	10,4
O_3	300,0	8,1
KO	589,9	15,8
	3726,0	100,0.

3885. **Cetin.** Dieſen Namen hat Chevreul für den Wallrath oder Sperma Ceti des Handels vorgeſchlagen. Nach neueren Beobachtungen muß dieſes Produkt als Aethalſäureäther des Aethals betrachtet werden, und wäre demnach analog dem ameiſenſauren Methylen, dem eſſigſauren Kohlenwaſſerſtoff (Eſſigäther) und dem baldrianſauren Amylen.

Das Cetin iſt feſt, ſchmelzbar bei 49°; beim Erkalten erſtarrt es zu einer ungefärbten, blättrigen, glänzenden Maſſe. Bei ungefähr 360° wird es zerſetzt; es beſitzt nur einen ſehr ſchwachen Geruch und iſt ganz geſchmacklos.

Das Cetin iſt unauflöslich in Waſſer; 100 Theile Alkohol von 0,82 löſen davon in der Kochhitze 2,5 Theile auf. Die Auflöſung ſetzt beim Erkalten einen großen Theil des Cetins als blättrige, glänzende, perlmutterartige Kryſtalle ab.

Durch Kali wird es zerſetzt, indem daraus Aethal entſteht, welches ſich abſcheidet, und Aethalſäure, die ſich mit dem Alkali vereiniget.

Wird das Cetin bei Zutritt der Luft hinlänglich erhitzt, ſo brennt es wie Wachs.

Schwefelſäure löst es bei ſehr gelinder Wärme auf; bei einer höheren Temperatur findet Zerſetzung und Entwicklung von ſchwefliger Säure ſtatt.

Salpeterſäure von 32° löst das Cetin ſelbſt in der Wärme nur ſchwierig auf. Iſt die Einwirkung beendiget, ſo erhält man einen zum großen Theil in Waſſer löslichen Rückſtand, der beinahe ganz aus Adipinſäure zu beſtehen ſcheint. *)

*) Radcliff hat beobachtet, daß ſich bei gehörig verlängerter Einwirkung der Salpeterſäure auf Wallrath in reichlicher Menge Bernſteinſäure bildet. Am Anfang der Oxydation ſcheint Pimelinſäure ſich zu bilden, die dann wahrſcheinlich durch weitere Oxydation ſich in Adipinſäure und endlich in Bernſteinſäure verwandelt. (Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIII, 349). D. Ueberſ.

Das Cetin wird im Handel ſeit vielen Jahren zur Fabrikation der ſogenannten Wallrathkerzen, bougies diaphanes, bougies de blanc de baleine gebraucht.

Man hat den Wallrath bisher nach Chevreul als eine Verbindung von Oelſäure und Margarinſäure mit einer organiſchen Baſis betrachtet, welche letztere durch Aufnahme von einem Aequivalent Waſſer zu Aethal würde.

Neuere Unterſuchungen von Laurence Smith haben aber zu einer andern Anſicht über die Zuſammenſetzung dieſes Körpers geführt und viel Licht über ſeine wahre Natur verbreitet.

Seine, durch viele Analyſen erforſchte Zuſammenſetzung ſtimmt vollkommen mit folgender Formel überein:

C_{128}	4854,4	80,18
H_{128}	800,0	13,22
O_4	400,0	6,60
	6054,4	100,00.

Dieſe Formel kann aber zerlegt werden in:

$$C_{64}\,H_{62}\,O_3,\ C_{64}\,H_{66}\,O,$$

wodurch eine Verbindung von waſſerfreier Aethalſäure mit Cetenhydrat oder Cetyloxyd ausgedrückt wird. Dieſe Verbindung wäre alſo in der Aethalreihe das, was der Eſſigäther in der Alkoholreihe iſt. Dieſe Anſicht wird auch durch das Verhalten des Wallraths bei der Deſtillation vollkommen beſtätiget; er liefert dabei Aethalſäurehydrat und Ceten, was durch folgendes leicht erklärt werden kann, nämlich:

1 At. Ceten	$C_{64}\ H_{64}$
1 At. Aethalſäurehydrat .	$C_{64}\ H_{64}\ O_4$
1 At. Wallrath	$C_{128}\ H_{128}\ O_4$

Der Wallrath reiht ſich alſo, ſowohl wegen ſeiner Zuſammenſetzung, als auch wegen ſeines Verhaltens zu verſchiedenen chemiſchen Agentien, ganz an die fetten Körper; nur iſt darin das Glycerin, welches in den meiſten fetten Körpern die Baſis ausmacht, durch Aethal erſetzt.

Meſitalkohol. Alcool mésitique.

(Aceton.)

Derosne, Ann. de Chim. LXIII, 267. — Proust, Gehlens n. Journ. d. Chem. III, 37. — Trommsdorff, Gehlens n. Journ. d.

Chem. V, 578. — Chevenix, Ann. d. Chim. LXIX, 5; auch Gilb. Annal. XXXII, 191. — Macaire u. Marcet, Biblioth. univ. XXIV, 126; auch Schweigg. Journ. XL, 348. — Mateucci, Ann. de Chim. et de Phys. XLVI, 429. — Liebig, Ann. d. Pharm., I, 223; auch Pogg. Annal. XXIV, 285. — Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. XLIX, 208; auch Pogg. Annal. XXVI, 190. — Reichenbach, Schweigg. Journ. LXIX, 175 u. 241. — Fremy, Ann. d. Pharm. XV, 279. — Pelouze u. Liebig, Ann. d. Pharm. XIX, 286. — Robert Kane, Journ. f. pr. Chem. XV, 129. — Plantamour, Ann. d. Pharm. XXXI, 326. — Zeiſe, Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIII, 29, XLI, 27, XLIII, 67 u. XLVII, 24. — Dumas u. Stas, Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXV, 159. — Löwig u. Weidmann, Pogg. Ann. L, 299. —

3886. Der Brenzeſſiggeiſt iſt ſchon der Gegenſtand der Unterſuchung für viele Chemiker geweſen, aber ſeine wirkliche Natur iſt doch in erſt letzterer Zeit von Kane ausgemittelt worden, welcher an dieſem Körper alle Eigenſchaften eines wirklichen Alkohols erkannt hat.

Wir werden auf die Bereitung dieſer Verbindung nicht mehr zurückkommen, weil ſie ſchon im fünften Bande dieſes Handbuches ſorgfältig beſchrieben worden iſt.

Man weiß, daß der Acetondampf ein ſpec. Gewicht von 2,022 beſitzt, und das Reſultat aus den nun zu beſchreibenden Verſuchen beweist, daß das Atom dieſes Körpers vier Volumen Dampf entſpricht. Um ſein Miſchungsgewicht auszudrücken, muß man alſo die von uns früher angenommene Formel verdoppeln und mit $C_{12}\ H_{12}\ O_2$ bezeichnen.

Um von der Beziehung, welche zwiſchen dieſem Körper und den in dieſem Kapitel bereits abgehandelten Subſtanzen beſteht, eine klare Vorſtellung zu haben, und um Wiederholungen zu vermeiden, will ich hier das Allgemeine der aus dem Aceton entſtehenden Verbindungen anführen und ihre Benennungen kennen lehren.

Indem man dem Aceton oder Brenzeſſiggeiſt Sauerſtoff und Waſſerſtoff als Waſſer entzieht, erhält man Subſtanzen, welche aus $C_{12}\ H_{10}\ O$ und $C_{12}\ H_8$ beſtehen.

Der Körper $C_{12}\ H_{10}\ O$ verbindet ſich mit Schwefelſäure

und Phosphorſäure, wobei Verbindungen entſtehen, welche ſauere Eigenſchaften beſitzen und deutliche Salze bilden, deren genaue Zuſammenſetzung wir weiter unten anführen werden.

Bei allen dieſen Reactionen folgt das Aceton demſelben Geſetze wie der Holzgeiſt und gewöhnliche Alkohol, ſo daß man aus derſelben Urſache, wegen welcher es zwei Theorieen über die Natur der aus dem Alkohol abſtammenden Aetherarten giebt, die nämlichen Theorieen auch zur Erklärung der Natur dieſer neuen Verbindungen annehmen kann.

Da die Namen Aceton und Brenzeſſiggeiſt in keiner Beziehung zur Natur dieſes Körpers ſtehen, ſondern nur auf den Urſprung deſſelben Bezug haben, ſo war es nothwendig, dieſelben durch einen Namen zu erſetzen, welcher für die Benennung ſeiner Verbindungen als Baſis dient. Kane hat, indem er den Namen Meſit wählte, welchen Reichenbach einer Flüſſigkeit gegeben hatte, die ſich unter den Deſtillationsprodukten des Holzes befindet und welche dieſer für Brenzeſſiggeiſt hält, für dieſen letzteren den Namen Meſitalkohol vorgeſchlagen.

Man hat dann:

$C_{12}\ H_8$ Meſitylen.

$C_{12}\ H_{10}\ O = C_{12}\ H_8 + H_2O$ Meſitäther.

$C_{12}\ H_{12}\ O_2 = C_{12}\ H_8 + H_4O_2$ Meſitalkohol.

$C_{12}\ H_{10}\ Cl_2 = C_{12}\ H_8 + Cl_2\ H_2$ Chlorwäſſerſtoff-Meſitylen.

$C_{12}\ H_{10}\ I_2 = C_{12}\ H_8 + I_2\ H_2$ Jodwaſſerſtoff-Meſitylen.

$C_{12}\ H_{10}\ O + SO_3 = C_{12}\ H_8,\ SO_3 + H_2O$ ſchwefelſaures Meſitylen.

$C_{12}H_{10}O + 2\,SO_3 = C_{12}H_8,\ 2\,SO_3 + H_2O$ doppeltſchwefelſ. Meſitylen.

$C_{12}H_{10}O + P_2O_5 = C_{12}H_8,\ P_2O_5 + H_2O$ phosphorſ. Meſitylen.

$C_{12}\ H_8\ O_2 = C_{12}\ H_6\ O + H_2O$ Meſitaldehyd.

Bei Annahme eines dem Aethyl analogen Radikals hätte man:

$C_{12}\ H_{10}$ Meſityl.

$C_{12}\ H_{10}\ O$ Meſityloxyd.

$C_{12}\ H_{10}\ O + SO_3$ ſchwefelſaures Meſityloxyd.

$C_{12}\ H_{10}\ O + H_2O$, Meſityloxydhydrat, Meſitalkohol.

Wir wollen nun die verſchiedenen bekannten Verbindungen des Meſitalkohols, welche von Kane unterſucht worden ſind, näher betrachten. Zuvor müſſen wir aber die nothwendige Bemerkung machen, daß der Meſitalkohol nicht ſo beſtimmte

Reactionen äußert, wie die vorhergehenden Alkohole. Die daraus erhaltenen Verbindungen ſind beinahe immer unrein, weßhalb ihre Analyſen einigen Zweifel laſſen.

Man muß alſo den aus dieſen Analyſen berechneten Formeln und den daraus abgeleiteten theoretiſchen Folgerungen kein zu unbedingtes Vertrauen ſchenken, weil dieſe Formeln noch nicht ganz feſtgeſtellt ſind.

3887. Meſitylen. Wenn concentrirte Schwefelſäure mit Meſitalkohol gemiſcht wird, ſo entſteht unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine dunkelbraune Flüſſigkeit. Iſt die Menge der Schwefelſäure bedeutend, ſo entweicht viel ſchweflige Säure; die Produkte dieſer Reaction ſind complicirt und wechſeln nach dem Verhältniß der angewandten Subſtanzen; es befinden ſich darunter Meſitylen, Meſitäther und eine eigenthümliche feſte Subſtanz.

Um das Meſitylen zu bereiten, muß man zwei Volumen reinen Meſitalkohols mit einem Volumen Schwefelſäure zuſammenbringen, und das Gemiſch in einer gläſernen Retorte deſtilliren, wobei man, beſonders am Anfang der Operation, die Hitze ſorgfältig mäßiget. Es geht zuerſt eine wäſſerige, ſtark mit ſchwefliger Säure geſättigte Flüſſigkeit und ein gelbes, auf der Oberfläche der Flüſſigkeit ſchwimmendes Oel über. Die Menge dieſes Oeles beträgt ungefähr ein Viertel vom Volumen des angewandten Meſitalkohols; man gießt es ab, waſcht es ſorgfältig zur Entfernung der ſchwefligen Säure und deſtillirt es zuerſt im Waſſerbade, wodurch eine kleine Menge Meſitalkohols davon geſchieden wird, hierauf über freiem Feuer, wobei man das Meſitylen erhält. Die Deſtillation darf nicht zu weit getrieben werden, denn es bleibt in der Retorte eine kleine Menge einer weniger flüchtigen Subſtanz, welche die letzten Theile des überdeſtillirenden Meſitylens verunreinigen würde. Das Deſtillat läßt man 24 Stunden lang mit trocknem Chlorcalcium digeriren, hierauf gießt man es ab und unterwirft es einer neuen Deſtillation, um das Meſitylen ſehr rein zu erhalten.

Daſſelbe ſtellt in dieſem Zuſtande eine farbloſe und ſehr leichte Flüſſigkeit dar; es kocht ungefähr bei 133° und beſitzt

einen geringen Knoblauchgeruch, welcher es ſehr gut charakteriſirt. Es brennt mit weißer, leuchtender Flamme und ſetzt dabei viel Ruß ab. Alkalien verändern es nicht. Mit concentrirter Schwefelſäure, Salpeterſäure und mit Chlor entſtehen daraus Produkte, welche wir in einem andern Theil dieſes Kapitels betrachten werden.

Das Meſitylen beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

C_{12}	. . . .	459,12	90,19
H_8	. . . .	50,00	9,81
		509,12	100,00.

Dieſer Körper hat ſich alſo durch Abſcheidung zweier Atome Waſſer vom Meſitalkohol gebildet. Wirklich iſt:

$$C_{12}\ H_{12}\ O_2 - H_4\ O_2 = C_{12}\ H_8.$$

Er nimmt mithin in der Meſitreihe dieſelbe Stelle wie das ölbildende Gas in der Reihe des gewöhnlichen Alkohols ein.

3888. Meſitäther. Meſityloxyd. Dieſe Subſtanz wird zuerſt bei der Einwirkung der Schwefelſäure auf Meſitalkohol gebildet, allein in dem Maße, als die Temperatur zunimmt, wird ſie von der Schwefelſäure zerſtört und in Meſitylen verwandelt. Vermiſcht man gleiche Volumen Meſitalkohol und Schwefelſäure mit der Vorſicht, das Gefäß, worin die Miſchung vorgenommen wird, in kaltes Waſſer zu tauchen, um eine Temperaturerhöhung und die Bildung von ſchwefliger Säure zu vermeiden, ſo bemerkt man, daß ſich auf der Oberfläche der Miſchung eine leichte Flüſſigkeit anſammelt, die man durch Deſtillation über etwas Kalk reinigen kann.

Dieſe Flüſſigkeit kann durch Rectification in drei ungleich flüchtige Produkte getrennt werden; ſie beſteht hauptſächlich aus Meſitylen, ferner aus einer geringen Menge einer ſchon weiter oben erwähnten feſten Subſtanz und aus einer gewiſſen Quantität einer Flüſſigkeit, welche flüchtiger als das Meſitylen iſt; es iſt dieß der Meſitäther, der auf dieſe Weiſe nur ſehr unrein und in kleiner Menge erhalten werden kann.

Wir wollen weiter unten ein Verfahren beſchreiben, durch welches man leicht und in großer Menge unreines Meſitylchlorid erhalten kann, und dieſes Produkt giebt ein Mittel zur Darſtellung des Meſitäthers. Man löst daſſelbe in Alkohol

und ſetzt eine weingeiſtige Kalilöſung hinzu, bis die Flüſſigkeit ſtark alkaliſch wird, während welcher Reaction man die Flüſſigkeit erwärmt; hierauf fügt man ſechs bis acht Volumen Waſſer hinzu, wodurch ſich ſogleich eine große Menge einer gelb gefärbten öligen Subſtanz abſcheidet und in der Flüſſigkeit ſich Chlorkalium bildet; man gießt dieſes Oel zum Entwäſſern auf Chlorcalcium, und rectificirt es, um es von Meſitalkohol zu befreien, welcher zuerſt übergeht, und von einer Spur Meſitylen, welches zuletzt überdeſtillirt. Dieſe Reaction iſt leicht zu erklären, denn das Chlor geht vom Meſityl an das Kalium und der Sauerſtoff des Kalis tritt an deſſen Stelle.

Der auf dieſe Weiſe erhaltene und gereinigte Meſitäther iſt klar, ſehr flüſſig und farblos; er beſitzt einen aromatiſchen Geruch, welchen man mit jenem des Pfeffermünzöles vergleichen kann; er brennt mit ſtark leuchtender, aber ein wenig rußender Flamme und kocht ungefähr bei 96°. Seine Verbindungen mit Säuren wollen wir nachher beſchreiben.

Die Analyſe dieſer Verbindung führt zur Formel:

C_{12}	459,12	73,88
H_{10}	62,50	10,05
O	100,00	16,07
	621,62	100,00.

3889. Meſitylchlorid-Aether. Die Bereitung dieſes Körpers im vollkommen reinen Zuſtande iſt ſehr ſchwierig. Vermiſcht man Meſitalkohl mit Salzſäure, ſo bekommt man eine dunkelbraune Flüſſigkeit; allein bei der Deſtillation ſcheidet ſich daraus der Meſitalkohol beinahe vollſtändig wieder unverändert aus. Leitet man ſalzſaures Gas in Meſitalkohol, ſo wird daſſelbe raſch und in großer Menge abſorbirt; die Flüſſigkeit wird dunkelbraun, ſtark ſauer und dick; der Gasſtrom muß mehrere Tage lang ununterbrochen unterhalten werden, wenn man mit 60 Grammen Meſitalkohol arbeitet.

Wird die erhaltene braune Flüſſigkeit mit Waſſer, worin ſie zu Boden ſinkt, gewaſchen, ſo verliert ſie eine große Menge Salzſäure. Sie ſtellt, nachdem ſie mit Bleiglätte und hierauf mit geſchmolzenem Chlorcalcium digerirt worden, das unreine

Meſitylchlorid dar. Dieſes iſt ſchwerer als Waſſer und beſitzt immer eine dunkle Farbe. Friſch bereitet, röthet es Lackmuspapier nicht, bewahrt man es aber nur eine Nacht lang auf, ſo wird es ſo ſauer, daß es ſtarke Dämpfe von Salzſäure aushaucht. Zugleich wird es allmählig dunkelbraun und undurchſichtig. Deſtillirt man es, ſo entwickelt es eine große Menge ſalzſauren Gaſes und die deſtillirte Flüſſigkeit iſt wegen der großen Menge darin enthaltenen Meſitylens und Meſitäthers leichter als Waſſer. Es iſt demnach unmöglich, dieſen Körper durch Deſtillation zu reinigen.

Wird die auf dieſe Weiſe erhaltene Subſtanz der Analyſe unterworfen, ſo giebt ſie ſehr verſchiedene Reſultate; allein dieſe Verbindung kann nach Kane zur Darſtellung des Meſitäthers gebraucht werden.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Meſitalkohol kann man das Meſitylchlorid reiner bekommen. Man wirft zu dieſem Zwecke Phosphorchlorid in kleinen Portionen in Meſitalkohol, wodurch, wenn dieſer nicht ganz waſſerfrei iſt, eine lebhafte Reaction verurſacht wird. Hat man zwei Theile Phosphorchlorids für einen Theil Meſitalkohols angewendet und ſetzt man dazu drei bis vier Theile Waſſers, ſo ſcheidet ſich daraus eine ſchwach gefärbte, ſchwere Flüſſigkeit ab, welche man mit ſo wenig als möglich Waſſer waſchen und mit einigen Stücken friſchgeſchmolzenen Chlorcalciums zuſammenbringen muß. Da dieſe Flüſſigkeit das Chlorcalcium nicht auflöst, ſo wäre es unnütz, ſie der Deſtillation zu unterwerfen, wodurch ſie zum großen Theil in Salzſäure und Meſitylen zerſetzt würde; es iſt alſo überhaupt ſchwierig, ein von Meſitalkohol und Meſitäther freies Produkt zu bekommen.

Das Meſitylchlorid beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

C_{12}	459,12	47,66
H_{10}	62,50	6,49
Ch_2	442,64	45,85
	964,26	100,00.

3890. Meſityljodid-Aether. Wenn man Jod und Phosphor ebenſo mit Meſitalkohol behandelt, wie wenn man mit gewöhnlichem Alkohol Jodwaſſerſtoffäther bereitet, ſo findet

eine ſehr lebhafte Einwirkung ohne Ausſcheidung von Kohle ſtatt. Es entwickelt ſich eine große Menge Jodwaſſerſtoffgas, und die überdeſtillirende Flüſſigkeit iſt ſehr ſchwer, durch überſchüſſiges Jod gefärbt und beſitzt einen jenem des Hydrojodäthers beinahe ganz gleichen Geruch. In der Retorte bleibt eine Flüſſigkeit zurück, welche von einer geringen Menge einer Subſtanz, die ſich in Jodblei ähnlichen Flittern abſcheidet, ſchwach gelb gefärbt iſt. Dieſe Flüſſigkeit erſtarrt beim Erkalten zu einer ſeidenartigglänzenden, faſerig-kryſtalliniſchen Maſſe von meſitylunterphosphoriger Säure.

Das Deſtillat ſtellt das Meſityljodid dar, welches, nachdem es zur Entfernung der dabei befindlichen Jodwaſſerſtoffſäure mit Waſſer gewaſchen iſt, ein wenig durch Jod gefärbt iſt, wovon man es durch ein wenig Kali befreien kann.

Das Meſityljodid färbt ſich ſchnell; es ſcheidet ſich daraus zuerſt Jod, hierauf Kohle ab, während ſich Jodwaſſerſtoffſäure entwickelt. Dieſe Veränderung findet mit derſelben Geſchwindigkeit, ſowohl bei Berührung mit Waſſer als auch beim Aufbewahren des Präparats im entwäſſerten Zuſtande, ſtatt. In allen Fällen iſt das Produkt außerordentlich unrein.

Folgende Methode giebt ein minder unreines Produkt als die vorhergehende. Es wird eine geringe Menge Jod in eine Röhre gethan und darauf ungefähr das doppelte Volumen Meſitalkohol gegoſſen, man wirft dann ein Stück Phosphor hinein und unterſtützt die Reaction einige Zeit lang durch Wärme; indem man darauf in die Röhre Waſſer gießt und umſchüttelt, ſcheidet ſich ſogleich eine gewiſſe Menge Meſityljodid ab, welches beſteht aus:

C_{12}	459,12	21,9
H_{10}	62,50	2,9
I_2	1578,00	75,2
	2099,62	100,0.

Deſtillirt man Meſitylchlorid mit einer Auflöſung von Schwefelkalium, ſo erhält man eine gelbe Flüſſigkeit, welche leichter als Waſſer iſt und eine große Menge unveränderten Chlorids mit ein wenig Meſitäther enthält; dieſelbe beſitzt aber auch einen ſehr unangenehmen Geruch und ſetzt allmählig Schwe-

fel ab, was zu beweiſen ſcheint, daß ſich eine dem Schwefelwaſſerſtoffäther analoge Verbindung gebildet habe.

3891. Verbindungen des Meſitäthers mit Sauerſtoffſäuren. Wenn man Meſitalkohol mit dem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelſaure vermiſcht, ſo erwärmt ſich die Maſſe ſtark, wird dunkelbraun, und es entwickelt ſich ſchweflige Säure. Iſt die Flüſſigkeit erkaltet, hierauf mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Waſſer vermiſcht und mit kohlenſaurem Baryt, -Kalk oder -Bleioxyd neutraliſirt worden, ſo entſtehen in Waſſer lösliche Salze, welche doppeltſchwefelſaures Meſityloxyd enthalten. War die angewandte Quantität der Schwefelſäure geringer, ſo erhält man analoge Salze; allein die Subſtanz, welche in dieſem Falle mit der unorganiſchen Baſis verbunden iſt, iſt kein Biſulfat, ſondern neutrales ſchwefelſaures Meſityloxyd. Es ſcheint ſogar, daß ſich letztere Salze am leichteſten bilden, denn man erhält ſie bisweilen auch bei Anwendung einer größeren Menge Säure, wenn man das zweifach ſchwefelſaure Salz erzeugen will. Kane nennt das einfache Sulfat Meſitylſchwefelſäure und das Biſulfat Meſitylüberſchwefelſäure.

Meſitylüberſchwefelſaure Salze. Das Kalkſalz bildet beim Verdampfen ſeiner Auflöſung eine zerfließliche Maſſe, in welcher ſich kleine Prismen befinden; man kann es nicht vollſtändig trocknen, ohne daß es ſich färbt und zugleich ein Atom Kryſtalliſationswaſſer verliert; erwärmt man es ſtark, ſo entzündet es ſich, ſchwärzt ſich und läßt nach der Verbrennung einen weißen Rückſtand, welcher ſchwach alkaliſch reagirt; während dieſer Zerſetzung entwickelt ſich keine Säure.

Dieſes Salz beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

$2\,SO_3$	1002,32	40,93	70,00 ſchwefelſ. Kalk.
$2\,CaO$	712,00	29,07	
C_{12}	459,12	18,76	
H_{12}	75,00	3,06	
O_2	200,00	8,18	
	2448,44	100,00.	

Der meſitylüberſchwefelſaure Baryt kryſtalliſirt in kleinen perlmutterartigglänzenden Plättchen; beim Erwärmen wird er

braun und hinterläßt völlig neutralen ſchwefelſauren Baryt als Rückſtand.

Das meſitylüberſchwefelſaure Bleioxyd ſcheint zerfließlich und unkryſtalliſirbar zu ſeyn; es iſt nicht analyſirt worden.

Meſitylſchwefelſaure Salze. Das Kalkſalz bildet ſich beſonders beim Vermiſchen von zwei Volumen Meſitalkohols mit einem Volumen Schwefelſäure und nachheriger Sättigung der Flüſſigkeit mit kohlenſaurem Kalk.

Erwärmt man dieſes Salz mit concentrirter Salpeterſäure, ſo iſt die dabei ſtattfindende Zerſetzung immer mit einer geringen Exploſion begleitet, welche von einer Art ſehr raſcher Verbrennung herrührt, die durch die ganze Maſſe hindurch ſtatt findet, ſo daß eine geringe Menge des lockeren Rückſtandes von ſchwefelſaurem Kalk immer aus dem Platintiegel herausgeſchleudert wird; dieſer Rückſtand iſt übrigens völlig neutral, und es entwickelt ſich keine Schwefelſäure.

Die Formel dieſes Salzes iſt:

SO_3	33,8
CaO	24,1
C_{12}	31,0
H_{10}	4,2
O	6,9
	100,0.

Ein weſentlicher Umſtand, wodurch ſich die beſchriebenen Salze von den ätherſchwefelſauren und methylenſchwefelſauren Salzen unterſcheiden, iſt der, daß die Menge der darin enthaltenen unorganiſchen Baſis zur Sättigung aller Schwefelſäure hinreicht.

Man ſieht, daß das meſitylüberſchwefelſaure Salz betrachtet werden kann als ein Doppelſalz, gebildet aus meſitylſchwefelſaurem Salz in Verbindung mit dem ſchwefelſauren Salz derſelben Baſis. Nämlich:

$$2\,SO_3,\ C_{12}\,H_{10}\,O,\ 2\,CaO,\ H_2\,O =$$
$$SO_3,\ C_{12}\,H_{10}\,O,\ CaO,\ H_2O + CaO,\ SO_3.$$

Meſitylunterphosphorige Säure. Das Barytſalz dieſer organiſchen Säure, deren Exiſtenz bisher keine Analogie in der organiſchen Chemie hat, iſt allein unterſucht worden.

Die Eigenſchaften und Zuſammenſetzung deſſelben ſind übrigens ſo charakteriſtiſch, daß kein Zweifel über die Natur der Säure übrig bleibt.

Wenn man Meſityljodid durch Deſtillation eines Gemenges von Jod, Phosphor und Meſitalkohol bereitet, ſo bleibt in der Retorte, vorausgeſetzt, daß ein wenig überſchüſſiger Phosphor vorhanden iſt, eine dicke Flüſſigkeit, welche beim Erkalten zu einer amianthähnlichen kryſtalliniſchen Maſſe erſtarrt.

Dieſe kryſtalliniſche Maſſe, welche die unreine meſitylunterphosphorige Säure darſtellt, iſt in Waſſer auflöslich und giebt eine geruchloſe Flüſſigkeit von ſtark ſaurem und ſehr bitterem Geſchmack. Wird die Flüſſigkeit mit kohlenſaurem Baryt geſättiget, ſo entſteht ein weißes unauflösliches und zugleich ein anderes, lösliches Salz. Die zur Trockne abgedampfte Auflöſung bildet beim Erkalten eine kryſtalliniſche Maſſe. Wird dieſe mit ſtarkem Alkohol behandelt, ſo löst dieſer eine gewiſſe Menge Jodbaryum auf, womit die Kryſtalle in der Retorte verunreiniget waren.

Der auf dieſe Weiſe gereinigte meſitylunterphosphorigſaure Baryt bildet kleine weiße kryſtalliniſche Körner von eckigem Anſehen und neutraler Reaction; beim Erhitzen entzündet ſich das Salz und brennt mit phosphorartiger Flamme unter Entwicklung eines dicken Rauches von Phosphorſäure. Wenn die Verbrennung des Phosphors zu Ende iſt, erſcheint der Rückſtand ſchwarz, wird aber beim Erhitzen an der Luft weiß und beſteht aus phosphorſaurem Baryt. Beim Befeuchten und Erwärmen des Salzes mit verdünnter Salpeterſäure findet eine ſehr lebhafte Einwirkung ſtatt. Iſt das Salz einmal im feſten Zuſtande dargeſtellt, ſo löst es ſich nur ſchwierig wieder vollſtändig in Waſſer auf, obgleich in der Zuſammenſetzung des auflöslichen und des unauflöslichen Theils kein Unterſchied wahrgenommen werden kann.

Die von Kane gemachten Analyſen dieſes Produktes führen zu folgender Formel;

$$P_2O,\ BaO,\ C_{12}\ H_{10}\ O,\ H_2O.$$

Meſitylphosphorſäure. Bringt man glaſige Phosphorſäure zu einem gleichem Gewicht Meſitalkohols, ſo entwickelt

ſich viel Wärme und das Gemiſch wird dunkelbraun. Beim Sättigen der Flüſſigkeit mit einer Baſis erhält man ein auflösliches meſitylphosphorſaures Salz, jedoch nur in geringer Menge.

Das meſitylphosphorſaure Natron kryſtalliſirt in kleinen rhomboidalen Tafeln; dieſe Kryſtalle werden an der Luft undurchſichtig und verlieren eine gewiſſe Menge Waſſers; beim Erwärmen ſchmelzen ſie in ihrem Kryſtallwaſſer und hinterlaſſen eine weiße Maſſe, welche beim ſtärkeren Erhitzen ſich aufbläht, ſchwärzt und endlich unter Hinterlaſſung von phosphorſaurem Natron verbrennt.

Die Zuſammenſetzung dieſes Salzes wird ausgedrückt durch die Formel:

$$P_2O_5,\ NaO,\ C_{12}\ H_{10}\ O + 6H_2O.$$

3892. Chloromeſitylen. Leitet man in reines Meſitylen Chlorgas, ſo wird dieſes reichlich und unter Entwicklung vieler Wärme abſorbirt, während eine große Menge Salzſäure unter ſtarkem Aufbrauſen entweicht. Wird die Einwirkung des Chlors fortgeſetzt, ſo bilden ſich am Rande der Flüſſigkeit bald kleine Nadeln, und endlich erſtarrt alles zu einer Maſſe von nadelförmigen Kryſtallen. Werden dieſe Kryſtalle in kochendem Aether gelöst, ſo ſcheiden ſich daraus beim Erkalten weiße, glänzende, vierſeitige Prismen ab, während das überſchüſſige Meſitylen aufgelöst bleibt. Man muß dieſe Kryſtalle noch einmal auflöſen und mehrmals umkryſtalliſiren laſſen, ehe man ſie als rein betrachten kann; zuletzt werden ſie durch Preſſen zwiſchen Löſchpapier, nicht aber durch Liegenlaſſen an der Luft, getrocknet. Dieſe Kryſtalle ſind ſeidenartig glänzend, unauflöslich in Waſſer, unzerſetzbar von wäſſeriger oder weingeiſtiger Kalilöſung und ohne Zerſetzung in einer trockenen Atmosphäre flüchtig. Sie beſtehen aus:

$$C_{12}\ H_6\ Cl_2.$$

Jodomeſitylen. Das Meſitylen löst das Jod in großer Menge auf und bildet eine rothbraune Auflöſung, die ſich nicht verändert, wenn ſie auch mehrere Wochen lang dem Sonnenlichte ausgeſetzt wird, und ohne Veränderung deſtillirt werden kann.

Deſtillirt man aber Phosphorjodid und Meſitalkohol zuſammen, um Meſityljodid zu bilden, ſo entwickelt ſich eine große Menge Jodwaſſerſtoffgas, welches mit dem Meſityljodid übergeht, und in der Retorte bleibt eine Flüſſigkeit, die, wie wir geſehen haben, beim Erkalten faſerige Kryſtalle von meſitylunterphosphoriger Säure abſetzt, womit kleine goldgelbe, dem Jodblei ähnliche Schuppen gemengt ſind. Beim Auflöſen der Säure in Waſſer bleiben dieſe Schuppen zurück und können auf einem Filtrum geſammelt werden. Sie bilden beim Trocknen ein goldgelbes Pulver.

Dieſer Körper iſt unauflöslich in Waſſer, löslich in Aether, woraus er ſich in glänzenden, an der Luft dunkel werdenden Schuppen abſcheidet. Er iſt flüchtig, erfordert aber zur Verflüchtigung eine der Rothglühhitze nahe Temperatur. Beim vorſichtigen Erhitzen verflüchtiget er ſich unverändert und bildet einen glänzenden goldgelben Sublimat; läßt man aber den Dampf durch einen Theil der Röhre gehen, der roth zu glühen anfängt, ſo ſetzt ſich die Kohle ab, und es ſcheidet ſich eine große Menge Jods aus.

Verſucht man, dieſe Subſtanz durch Erwärmen von Chloromeſitylen mit Jodblei darzuſtellen, ſo ſublimirt ſich der größte Theil des Chloromeſitylens unverändert, und es erſcheinen kaum Spuren der vorhergehenden Verbindung, welche das Jodomeſitylen zu ſeyn ſcheint.

Bromomeſitylen. Gießt man tropfenweiſe Brom in reines Meſitylen, ſo erzeugt ſich viel Wärme, und es entwickelt ſich in reichlicher Menge Bromwaſſerſtoffgas; in kurzer Zeit wird die ganze Maſſe feſt. Durch Preſſen des unreinen Produktes zwiſchen Filtrirpapier und mehrmaliges Umkryſtalliſiren in Alkohol hat Cahours eine Subſtanz erhalten, welche die größte Analogie mit dem Chloromeſitylen hat, und deren Zuſammenſetzung durch die Formel $C_{12} H_6 Br_2$ ausgedrückt wird.

3893. Wirkung der Salpeterſäure auf Meſitalkohol. Vermiſcht man Meſitalkohol mit der Hälfte ſeines Volumens concentrirter Salpeterſäure und erwärmt die Miſchung, ſo findet ein ſehr heftiges Aufbrauſen und ſtarke Entwicklung gelbrother Dämpfe ſtatt. Fährt man zu erwär-

men fort, um das Gemiſch zu deſtilliren, ſo geht die Zerſetzung mit Exploſion vor ſich, ſo daß die Retorte dabei oft zerſpringt. Wendet man, um die Einwirkung zu mäßigen, verdünnte Salpeterſäure an, ſo beſteht das Deſtillat aus beinahe ganz unzerſetztem Meſitalkohol. Man muß alſo den Meſitalkohol mit concentrirter Salpeterſäure vermiſchen und das Gemiſch erwärmen, bis das Aufbrauſen beginnt. Man taucht dann zur Mäſſigung der Einwirkung das Gefäß in kaltes Waſſer und erwärmt erſt wieder, wenn die Reaction nachgelaſſen hat. Man erhält durch mehrmalige Wiederholung dieſer Behandlung eine ſchwere blaßgelbe Flüſſigkeit, die man mit Waſſer präcipitiren und waſchen kann, bis man alle anhängende Säure entfernt hat. Hierauf wird ſie mit einigen Stücken von Chlorcalcium getrocknet.

Die auf dieſe Weiſe erhaltene Flüſſigkeit iſt ein Gemiſch zweier Körper und ihre Conſiſtenz wechſelt nach dem relativen Verhältniß der letzteren, indem der eine davon leicht und klar, der andere hingegen halbflüſſig iſt; die Menge des letzteren iſt um ſo größer, je mehr ſich rothe Dämpfe entwickelt haben; der erſtere herrſcht vor, wenn das Gemiſch mit Waſſer verdünnt worden iſt, bevor die Zerſetzung hinlänglich vorgeſchritten war.

Die flüſſigſte dieſer Flüſſigkeiten iſt ſchwerer als Waſſer, wovon ſie allmählig zerſetzt wird. Löst man ſie ſogleich in Kali auf, ſo erhält man eine dunkelbraune Flüſſigkeit, welche Salpeter enthält. Ihr Geruch und Geſchmack ſind durchdringend, aber ſüßlich; beim Erwärmen im Sandbade verflüchtiget ſie ſich nicht; nähert man ihr eine Flamme, ſo wird ſie mit ſo heftiger Exploſion zerſetzt, daß ſelbſt durch eine geringe Menge derſelben der Apparat zertrümmert wird. Die Produkte dieſer Zerſetzung ſind Unterſalpeterſäure, gemengt mit einem weißen, ſehr dicken Rauche, und der Boden der Retorte iſt mit einer dicken Schichte von Kohle bedeckt.

Nach den Analyſen von Kane, der indeſſen Mühe hatte, ſich die Subſtanz von einigermaſſen conſtanter Zuſammenſetzung zu verſchaffen, ſcheint es, daß dieſes flüchtige Produkt das Nitromeſitylen darſtellt:

$$C_{12}\ H_6\ Az_2\ O_4,$$

d. h. ein Aequivalent Waſſerſtoff im Meſitylen wäre durch ein Aequivalent unterſalpeterſauren Dampfes erſetzt. Dieſes Reſultat bedarf, wie auch noch andere Einzelnheiten in der Geſchichte des Meſitalkohols, eine Beſtätigung.

Die dicke Flüſſigkeit, welche bei der vorhin beſchriebenen Behandlung erhalten wird, wäre nach Kane der Meſitaldehyd, den man übrigens auf dieſe Weiſe nicht rein bekommen kann.

Beſſer gelingt ſeine Darſtellung durch Einwirkung der Salpeterſäure auf Meſitylen; dieſes verwandelt ſich vollſtändig in eine röthlichgelbe, dicke Subſtanz und in eine ſchwere Flüſſigkeit von ſüßlichem aber durchdringendem Geruche; wenn dieſer letztere Körper durch neue Quantitäten von Säure nicht mehr verändert zu werden ſcheint, ſo kann man ihn mit Waſſer waſchen und über Chlorcalcium entwäſſern. Er enthält:

C_{12}	450	64,8
H_8	50	7,0
O_2	200	28,2
	700	100,0.

Dieſe Subſtanz iſt in Waſſer ſchwierig löslich; in einer alkaliſchen Flüſſigkeit löst ſie ſich augenblicklich auf und giebt eine gelblich braune Flüſſigkeit. Sie abſorbirt waſſerfreies Ammoniak mit großer Heftigkeit und bildet eine braune Maſſe von harzartigem Anſehen, welche in Waſſer löslich iſt. Die vorſichtig abgedampfte Auflöſung giebt Kryſtalle von Meſitaldehydammoniak. Wird zur Auflöſung dieſes Meſitaldehydammoniaks ein wenig ſalpeterſaures Silberoxyd geſetzt, ſo entſteht ſogleich ein gelber Niederſchlag, der beim Erwärmen in der Flüſſigkeit allmählig ſchwarz wird; indeſſen iſt die hier ſtattfindende Reduction unvollſtändig. Präcipitirt man daraus das Silberoxyd durch einen Tropfen Kalilauge, ſo wird es augenblicklich reducirt, das Metall ſetzt ſich raſch als ſchwarzes Pulver ab, welches ſich nur theilweiſe und zufällig an die Wände der Röhre anlegt. Es entſteht auf keine Weiſe ein Spiegel, wie bei der Reduction des Silbers durch den Aldehyd des gewöhnlichen Alkohols.

3894. **Meſitchloral.** Die Wirkung des Chlors auf den Meſitalkohol iſt von **Mateucci**, **Liebig**, **Kane** und mir unterſucht worden; **Liebig** hat mit großer Genauigkeit die Eigenſchaften der ſich dabei bildenden öligen, ſchweren Flüſſigkeit beſchrieben, die Meſitchloral genannt wird. Die Wirkung des Chlors auf den Brenzeſſiggeiſt iſt von der Entwicklung einer großen Menge Salzſäure-Gaſes begleitet; wenn die Wirkung ganz aufgehört hat, ſo läßt man die Flüſſigkeit kochen, um die aufgelöst gebliebene Salzſäure auszutreiben, hierauf entwäſſert man ſie durch Digeſtion mit Chlorcalcium; ſie kann nicht deſtillirt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden, denn ſie wird dabei dunkelbraun und undurchſichtig und entwickelt zu gleicher Zeit eine große Menge Salzſäure. Sie kocht ungefähr bei 133° C.; ihr Geruch wirkt auſſerordentlich reizend auf Naſe und Augen und erregt ein mehrere Tage lang anhaltendes Thränen; werden einige Tropfen davon auf die Hand gebracht, ſo bringen ſie Röthe und Blaſen wie Cantharиden, nur viel ſchmerzhafter hervor.

Die Zuſammenſetzung dieſes Körpers wird durch folgende Formel ausgedrückt:

C_{12}	. . . . .	28,86
H_8	. . . . .	3,13
O_2	. . . . .	12,53
Ch_4	. . . . .	55,48
		100,00.

Wenn dieſe Verbindung mit einer Baſis zuſammengebracht wird, ſo entſteht eine braunrothe Löſung, und das Chloral verſchwindet gänzlich; iſt die Baſis im Ueberſchuß vorhanden, ſo bildet ſich eine große Menge Chlormetalls und ein Salz der angewandten Baſis mit einer neuen Säure, deren Natur noch zu beſtimmen iſt.

Die Salze, welche dieſe Säure bildet, ſind beinahe alle auflöslich; die Verbindungen mit den Alkalien und alkaliſchen Erden bilden braune Auflöſungen, beſitzen aber nicht die reducirende Eigenſchaft der entſprechenden Verbindungen des Meſitaldehyds.

3895. **Meſityloxyd-Platinchlorür (Acechlorplatin).** **Zeiſe** hat über die Einwirkung des Platinchlorids auf

Meſitalkohol Verſuche angeſtellt und dabei eine Verbindung erhalten, welche in jeder Beziehung der entſprechenden platinhaltigen Aetherverbindung ähnlich iſt. Er wendet zur Bereitung derſelben folgende Methode an:

Man zerreibt Platinchlorid mit ſo viel Aceton, daß eine breiartige Maſſe entſteht, welche man in eine gut zu verſchließende Flaſche bringt; wird dieſes Gemeng ſich ſelbſt überlaſſen, ſo ſetzt ſich daraus die neue Verbindung in Form brauner Kryſtalle ab. Man gießt die ſchwarzbraune Flüſſigkeit ab, legt die Kryſtalle zum Abtropfenlaſſen auf ein Filter und waſcht ſie kalt mit Aceton, bis ſie gelb werden. Durch Verdampfen der Mutterlauge über Schwefelſäure kann eine neue Menge dieſes Salzes erhalten werden.

Man bekommt die Verbindung im vollkommen reinen Zuſtande, wenn man die Kryſtalle bis zur Sättigung in kochendem Meſitalkohol auflöst, die Flüſſigkeit kochendheiß filtrirt und kryſtalliſiren läßt. Die Mutterlauge kann zum Auflöſen einer neuen Menge unreiner Kryſtalle in der Siedhitze verwendet werden, indem ſich daraus beim Erkalten ebenfalls reine Kryſtalle abſetzen.

Nach der Analyſe beſteht dieſes Salz aus:

C_{12}	19,67
H_{10}	2,72
O	4,65
Pt	53,69
Cl_2	19,27
	100,00

Seine Formel iſt:

$$C_{12}\,H_{10}\,O,\ Pt\,Cl_2,$$

wodurch eine Verbindung von Platinchlorür mit Meſitäther ausgedrückt wird.

Läßt man dieſe Verbindung mit Waſſer kochen, und ſorgt man dafür, das dabei verdampfende Waſſer wieder durch neues zu erſetzen, ſo löst ſich ein Theil des Salzes auf und wird braun; der nicht aufgelöste Theil färbt ſich ebenfalls braun, und wenn die Reaction beendigt iſt, erhält man eine ſauere und farbloſe Flüſſigkeit, die Salzſäure enthält, und am Boden des Gefäßes befindet ſich ein ſchwarzes Pulver, welches kein me-

talliſches Ausſehen beſitzt und von Zeiſe Aceplatinoxydul genannt worden iſt. Dieſes Pulver brennt beim Erhitzen mit Detonation; trocknet man es im luftleeren Raum und läßt man dann ſchnell Luft in die Glocke der Luftpumpe treten, ſo entzündet es ſich auch durch die dabei ſtattfindende Wärmeentwicklung. Wenn man es mit Alkohol befeuchtet, ſo wird es glühend und verbrennt ebenfalls. Aether und Aceton bringen dieſe Wirkung nicht hervor. Nach Zeiſe ſoll dieſe Verbindung aus Meſitäther und Platinoxydul beſtehen.

Wird die Verbindung von Platinchlorür mit Meſitäther bis nahe auf 300° erhitzt, ſo zerſetzt ſie ſich; es deſtillirt eine ſauere, braune Flüſſigkeit über, welche ſalzſaure Dämpfe entwickelt und woraus Waſſer ein empyreumatiſches Oel ausſcheidet; auſſerdem entweichen brennbare Gaſe. Der Rückſtand dieſer Deſtillation, welcher ein ſchwarzes Pulver darſtellt, iſt Kohlenſtoffplatin, deſſen Zuſammenſetzung durch folgende Formel ausgedrückt wird:

$$Pt\,C_4.$$ *)

---

*) Zeiſe hat das Studium der Einwirkung chemiſcher Agentien auf Aceton fortgeſetzt. Er hat beobachtet, daß beim Erwärmen von Phosphor in Aceton dieſes ſauer wird, indem ſich drei Säuren bilden, welche amorph und nicht flüchtig ſind und alle Phosphor, Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff in ihrer Miſchung enthalten. Die erſte dieſer Säuren wird Acephosſäure genannt; ſie bildet mit Kalk, Baryt und Bleioxyd in Waſſer auflösliche Salze. Die zweite Säure heißt Phosacetſäure und die dritte Acephosgenſäure. Die Bleiſalze dieſer Säuren ſind in Waſſer unauflöslich; phosacetſaurer Kalk und Baryt löſen ſich in Waſſer auf, acephosgenſaurer Kalk und Baryt aber nicht. Um alſo dieſe Säuren von einander zu ſcheiden, wird die ſaure Flüſſigkeit, nachdem ſie vom unaufgelösten Phosphor abgegoſſen, zur Syrupsdicke eingedampft und wieder mit Waſſer verdünnt worden, mit Bleioxyd digerirt und die Auflöſung des acephosſauren Bleioxyds vom Abſatze abfiltrirt. Aus dieſer Auflöſung kann die Acephosſäure durch Hineinleiten von Schwefelwaſſerſtoff, Filtriren und Abdampfen dargeſtellt werden. Durch Zerlegung der unauflöslichen Bleiſalze mittelſt Schwefelwaſſerſtoff werden die beiden anderen Säuren frei gemacht. Neutraliſirt man die dadurch erhaltene ſaure Flüſſigkeit mit Kalk, ſo erhält man die Phosacetſäure als leichtlösliches und die Acephosgenſäure als unlösliches Kalkſalz.

Bei anhaltender Einwirkung des Phosphors auf Aceton in der Wärme entſteht auch noch ein vierter Körper, der nach der Reinigung mit warmem Waſſer und Schwefelkohlenſtoff ein dunkles Pulver darſtellt.

Zeiſe hat ferners gefunden, daß bei der Einwirkung des Schwefels auf Ace-

3896. Bei der Bereitung des Acetons durch Deſtillation des eſſigſauren Kalkes hat Kane eine geringe Menge einer beſonderen Subſtanz erhalten, welche er Dumaſin nannte. Dieſe Subſtanz iſt flüſſig, farblos oder ſchwach gelb gefärbt.

---

ton ähnliche Produkte, aber langſamer entſtehen und daß auch durch Schwefelphosphor neue Körper aus Aceton gebildet werden. Alle dieſe Verbindungen ſind übrigens noch nicht analyſirt worden.

In neueſter Zeit hat Zeiſe auch Verſuche über die gleichzeitige Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Aceton angeſtellt. Er hat durch Auflöſen von Schwefel in mit Ammoniakgas geſättigtem Aceton eine röthlichbraune, ſtark gefärbte, dickflüſſige, ſtark alkaliſche Maſſe mit ſchwefelwaſſerſtoffähnlichem, aber zugleich eigenthümlichem unangenehmem Geruche erhalten. Beim Behandeln dieſes Produkts mit Aether bleibt eine braune harzähnliche Maſſe zurück. Wird die ätheriſche Löſung mit Waſſer vermiſcht, ſo kann man einen braungelben, firnißartigen, in Waſſer und auch etwas in Alkohol und Aether löslichen Körper abſcheiden, welcher Thaketon genannt wird. Beſſer erhält man denſelben durch Neutraliſation des Produktes mit einer Auflöſung von Oxalſäure in Aether, Filtriren, Behandeln des Filtrats mit Waſſer, Zuſatz von etwas ſchwefelſ. Kalk zur Abſcheidung eines Reſtes von oxalſ. Ammoniak, Abdampfen, Ausziehen mit Alkohol und nochmaliges Eindampfen.

Bei Einwirkung der Wärme auf das urſprüngliche Produkt werden verſchiedene neue Stoffe erhalten, die aber hinſichtlich ihrer chemiſchen Conſtitution ebenfalls noch nicht ſtudiert worden ſind. So entwickelt ſich zwiſchen 50° und 95° Schwefelwaſſerſtoff und Ammoniak, und man bekommt ein Deſtillat, welches Waſſer, wenig Aceton, einen ölartigen Körper, Ammoniak und Schwefelwaſſerſtoffammoniak enthält. Zwiſchen 95° und 120° geht ein Liquidum über, welches ſich in eine obere, braune, ölartige und in eine untere, gelbe, wäſſerige Schichte theilt. Zwiſchen 120° und 200° erſcheint ein dickflüſſiges Oel und ein kryſtalliniſcher Sublimat. Erſteres enthält einen eigenthümlichen Stoff, welcher Elathin genannt wird, höchſt unangenehm riecht, ölartig, leichter als Waſſer iſt, ohne theilweiſe Zerſetzung nicht auf gewöhnliche Art deſtillirt werden kann und mit ſtark rußender Flamme verbrennt. Im Sublimat iſt ebenfalls ein Körper von eigenthümlicher Beſchaffenheit enthalten, der den Namen Akcethin erhalten hat. Derſelbe wird durch Auflöſen in heißem Alkohol und Kryſtalliſation gereiniget. Er bildet gelbe, ſchmelzbare, ſublimirbare, faſt geruchloſe, auch in Aether, Aceton und etwas in Waſſer lösliche Kryſtalle. Wird der Rückſtand von der Deſtillation bei 200° mit Aether erſchöpft, ſo löst dann Alkohol daraus einen Körper auf, der aus der alkoholiſchen Auflöſung als braunrothes Pulver präcipitirt wird. Dieſes iſt das ſogenannte Therythrin. Zwiſchen 200° und 275° bekommt man nur noch eine geringe Menge flüchtiger Produkte; der Rückſtand in der Retorte iſt coaksähnlich und hinterläßt nach der Behandlung mit Alkohol, Aceton, Schwefelkohlenſtoff und Aether einen ſchwarzen, pulverförmigen Rückſtand, den Zeiſe mit dem Namen Melathin bezeichnet.

D. Ueberſ.

Im reinen Zuſtande kocht ſie bei 120° und hat eine große Neigung ſich zu verharzen.

Die Analyſe dieſer Subſtanz führt zur Formel:

C_{20}	1530	79,30
H_{32}	200	10,35
O_2	200	10,35
	1930	100,00.

Das ſpecifiſche Gewicht ihres Dampfes wurde = 5,204 gefunden, wodurch bewieſen wird, daß obige Formel vier Volumen Dampf entſpricht. Daraus folgt, daß dieſe Subſtanz die nämlichen Elemente in denſelben Verhältniſſen miteinander verbunden und in einem gleichen Verdichtungszuſtand wie der Campher enthält.

Phenalkohol. Alcool phénique.

Hausmann, Journ. de Phys., März 1788. — Welter Ann. de chim. XXIX, 301; auch Scher. Journ. III, 715. — Fourcroy und Vauquelin, Mém. de l'Institut nat. VI; auch Gehl. n. Journ. II, 231. — Chevreul, Ann. de Chim. LXXII, 117; auch Gilb. Ann. XLIV, 150. — Moretti, Brugn. Giorn. XVII, 415; auch Schweigg. Journ. LI, 69. — Liebig, Ann. de Chim. et de Phys. XXXVII, 286; auch Schweigg. Journ. XLIX, 373; auch Pogg. Ann. XIII, 91 u. XIV, 466; auch Kaſtn. Arch. XIII, 353. — Wöhler, Pogg. Annal. XIII, 488. — Buff, Schweigg. Journ. LI, 38 u. LIV, 163. — Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. LXIII, 271; auch Pogg. Annal. XXIX, 96; auch Ann. d. Pharm. IX, 79. — Runge, Pogg. Annal. XXXI, 65 u. XXXII, 308 u. 328. — Marchand, Journ. f. pr. Chem. XXIII, 363. — Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. 3. série, II, 228; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIX, 350; auch Journ. f. prakt. Chem. XXIV, 215. — Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LXIII, 27 u. 3. série, III, 195; auch Ann. d. Pharm. XXIII, 60 u. XLIII, 200; auch Journ. f. pr. Chem. XXV, 401. — Gerhardt, Ann. d. Chem. u. Pharm. XLV, 19; auch Journ. f. pr. Chem. XXVIII, 84.

3897. Dieſer Körper iſt in neuerer Zeit von Laurent unter den zahlreichen Produkten, die ſich bei der Deſtillation des Steinkohlentheers bilden, entdeckt worden. Wir wollen hier die von dieſem Chemiker zu deſſen Darſtellung befolgte Me-

thode kurz mittheilen und die von ihm angegebenen hauptſächlichen Eigenſchaften deſſelben beſchreiben.

Man unterwirft eine etwas beträchtliche Menge Theer der Deſtillation. Das Deſtillat wird rectificirt und dabei der zwiſchen 150 und 200 ° kochende Theil der Flüſſigkeit beſonders aufgefangen. Gießt man in dieſes Oel heißgeſättigte Kalilauge, der man auſſerdem noch gepulvertes Aetzkali zuſetzt, ſo geſteht daſſelbe zu einer weißen, teigartigen, kryſtalliniſchen Maſſe, und es entwickelt ſich ein ſtarker und unangenehmer Geruch.

Auf Zuſatz von heißem Waſſer zur weißen Maſſe bilden ſich zwei Schichten, eine leichte, ölartige und eine ſchwerere, wäſſerige. Man ſcheidet dann dieſe letztere ab und ſättiget ſie mit Salzſäure, worauf ſich auf der Oberfläche bald ein Oel abſcheidet, welches leichter als die Chlorkaliumlöſung iſt. Um dieſe Subſtanz zu reinigen, digerirt man ſie mit Chlorcalcium und unterwirft ſie mehrmals der Deſtillation. Man bekommt endlich eine ölartige Materie, deren Kochpunkt zwiſchen 187 und 188 ° liegt.

Der auf dieſe Weiſe gereinigte Körper, welcher das Phenylhydrat darſtellt, beſitzt Eigenſchaften, welche die größte Analogie mit jenen des Kreoſots und der Carbolſäure von Runge haben.

Er iſt feſt, farblos, kryſtalliſirt in langen Nadeln, ſchmilzt bei 34 bis 35 ° und kocht zwiſchen 187 und 188 °. Die Schleimhaut der Lippen und des Zahnfleiſches wird ſtark davon angegriffen. Sein ſpeciſiſches Gewicht beträgt 1,065 bei + 18 °. Er brennt mit rußender Flamme. Die Kryſtalle werden, wenn ſie an die Luft kommen, ſogleich flüßig, und es ſcheint, daß es zu ihrer Verflüſſigung nur einer Spur Feuchtigkeit bedarf, denn die Analyſe der Kryſtalle und des Oeles giebt nahe dieſelbe Zuſammenſetzung an. Er löst etwas Waſſer auf und dieſes kann ſeinerſeits eine geringe Menge Phenylhydrats auflöſen.

Aether und Alkohol löſen ihn in allen Verhältniſſen, und einige Tropfen dieſer Flüſſigkeiten verhindern ſeine Kryſtalliſation bei gewöhnlicher Temperatur. Eſſigſäure löst ihn ſehr gut auf.

Das Albumin wird davon coagulirt.

Der Schwefel löst ſich darin auf und kryſtalliſirt daraus beim Erkalten in rhomboïdalen Octaëdern.

Auch das Jod löst ſich ohne Veränderung darin auf.

Von Brom wird das Phenylhydrat heftig angegriffen; es entwickelt ſich eine große Menge Bromwaſſerſtoffſäure, und wenn alle Reaction aufgehört hat, erhält man eine kryſtalliniſche Subſtanz, auf welche wir weiter unten zurückkommen werden.

Das Chlor verhält ſich auf dieſelbe Weiſe wie das Brom.

Salpeterſäure greift das Phenylhydrat mit außerordentlicher Heftigkeit an; jeder Tropfen Säure, den man darauf fallen läßt, bringt ein Ziſchen hervor wie glühendes Eiſen, welches man ins Waſſer taucht, und beim Kochen wird es gänzlich in Pikrinſäure verwandelt.

Schwefelſäure löst es unter Wärmeentwicklung und ohne Farbe auf; durch Waſſer wird aus dieſer Auflöſung nichts präcipitirt.

Kalium reagirt bei gelinder Wärme lebhaft darauf; es entwickelt ſich Waſſerſtoff und man erhält eine in Nadeln kryſtalliſirte Subſtanz.

Feſtes Kali verbindet ſich mit dem Phenalkohol unter Bildung derſelben Materie, die man mit Kalium erhält. Die Verbindung iſt in Waſſer löslich.

Phenylhydrat reducirt Queckſilberoxyd beim Kochen und ſcheidet metalliſches Silber aus ſeiner ſalpeterſauren Auflöſung ab.

Gießt man einige Tropfen Phenalkohol auf reines Bleihyperoxyd, ſo wird Wärme frei und es entſteht ſchwaches Ziſchen. Setzt man hierauf einige Tropfen Waſſer hinzu und erhitzt das Gemeng zum Sieden, ſo entfärbt ſich das Oxyd und man erhält eine gelbbraune Subſtanz, welche Bleioxyd enthält.

Läßt man Bleioxyd mit Phenalkohol kochen, ſo erhält man eine ſehr dickflüſſige Materie, welche bei Berührung mit einem Tropfen Alkohol vollſtändig zu einer in kochendem Alkohol wenig löslichen weiſſen Maſſe erſtarrt. Durch Aetherdämpfe wird dieſe flüſſige Materie ebenfalls feſt, nimmt aber nach einigen Augenblicken ihren früheren Zuſtand wieder an. Bei Gegenwart von Waſſer bleibt ſie flüſſig.

Der Phenalkohol kann ohne Veränderung über geſchmolzene Phosphorſäure deſtillirt werden.

Feſte Chromſäure zerſetzt ihn mit Heftigkeit.

Dieſe Subſtanz giebt bei der Analyſe:

C_{24}	917	76,93
H_{12}	75	6,40
O_2	200	16,67
	1192	100,00.

Man wird ſpäter ſehen, daß dieſe Zuſammenſetzung ausgedrückt werden kann durch die Formel:

$$C_{24}\ H_{10}\ O + H_2O.$$

3898. Verbindungen des Phenalkohols mit den Baſen. Der Phenalkohol kann ſich mit den alkaliſchen Baſen, mit Baryt, Kalk und mit Bleioxyd verbinden. Man darf ihn deßhalb noch nicht als eine Säure betrachten, denn er röthet Lackmuspapier nicht und verbindet ſich nicht mit Ammoniak; er iſt vielmehr ein dem Alkohol analoger Körper, deſſen Waſſer, wie man weiß, durch gewiſſe Oxyde vertreten werden kann. Mit Kali erhält man eine in weißen, in Waſſer, Alkohol und Aether löslichen Nadeln kryſtalliſirte Verbindung, welche durch die Formel $C_{24}\ H_{10}\ O,\ KO$ ausgedrückt werden muß.

Läßt man Phenalkohol in geringem Ueberſchuß mit Barytwaſſer kochen und verdampft man die Auflöſung bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raum, ſo bildet ſich eine kryſtalliniſche Kruſte, welche Verbindung durch die Formel $C_{24}\ H_{10}\ O,\ BaO + 2\,Aq.$ ausgedrückt werden kann.

3899. Phenſchwefelſäure. Acide sulfophénique. Gießt man gewöhnliche Schwefelſäure auf Phenalkohol, ſo vermiſchen ſich dieſe beiden Körper in allen Verhältniſſen unter Entwicklung einiger Wärme. Setzt man genug Schwefelſäure zu, ſo wird nach 24 Stunden durch Waſſer nichts mehr aus dem Gemiſch präcipitirt.

Durch Sättigen dieſer Auflöſung mit kohlenſaurem Baryt in der Siedhitze, Filtriren und Abdampfen erhält man eine kryſtalliniſche Subſtanz, die man durch Auflöſen in kochendem Alkohol reiniget. Zerſetzt man dieſes Salz genau mit ſo viel

Schwefelsäure, als zur Fällung des Baryts nöthig iſt, ſcheidet den Niederſchlag durch Filtriren ab und verdampft die Flüſſigkeit im luftleeren Raume, ſo erhält man die Phenſchwefelſäure im ſyrupartigen Zuſtande.

Die Formel des bei 100° getrockneten phenſchwefelſauren Baryts iſt:

$$(SO_3, C_{24} H_{10} O, H_2 O) + (SO_3, BaO).$$

Jene des kryſtalliſirten Salzes iſt:

$$(SO_3, C_{24} H_{10} O, H_2 O) + (SO_3, BaO) + 3 Aq.$$

Der getrocknete phenſchwefelſaure Baryt liefert bei der Deſtillation wirklichen Phenalkohol, welcher das Albumin coagulirt und mit Kali eine kryſtalliniſche Verbindung bildet.

Das phenſchwefelſaure Ammoniak kryſtalliſirt in kleinen Schuppen. Man erhält dieſes Salz durch Sättigung der Phenſchwefelſäure durch Ammoniak.

Die Zuſammenſetzung dieſes Salzes wird ausgedrückt durch die Formel:

$$SO_3, C_{24} H_{10} O, H_2 O + SO_3, Az_2 H_6, H_2 O.$$

Läßt man dieſes Salz mit Salpeterſäure kochen, ſo bildet ſich Pikrinſäure. Es entſtehen nämlich, wenn man zu 1 Atom phenſchwefelſaurem Ammoniak 3 Atome Salpeterſäure ſetzt, 1 Atom Pikrinſäure, 2 Atome Schwefelſäure, 1 Atom Ammoniak und 3 Atome Waſſer, wie man dieß aus folgender Formel erſehen kann.

$$SO_3, C_{24} H_{10} O, H_2 O + SO_3, Az_2 H_8 O + 3 Az_2 O_5 =$$
$$C_{24} H_4 Az_6 O_{13}, H_2 O + 2 SO_3 + Az_2 H_8 O + 3 H_2 O.$$

3900. Chlorpheniſsäure. Acide chlorophénisique.

Zur Darſtellung dieſer Säure leitet man in das zwiſchen 170 und 190° ſiedende Steinkohlenöl Chlorgas. Man könnte die Einwirkung dieſes Gaſes verlängern, bis das Oel feſt wird, allein es iſt beſſer, das Oel nach 1 bis 2 Tagen, je nach der Maſſe, womit man arbeitet, und nach der Geſchwindigkeit des Chlorſtroms, zu deſtilliren, wobei ſich viel Salzſäure entwickelt. Die erſten und letzten Portionen des Deſtillats werden bei Seite gethan. In der Retorte bleibt viel kohliger Rückſtand. In das deſtillirte Oel leitet man hierauf wieder Chlor, bis es zu einer kryſtalliniſchen, teigartigen Maſſe erſtarrt, die man

auf Filtrirpapier legt und zwiſchen dieſem preßt, um die Kryſtalle vom anhängenden Oel zu befreien.

Die auf dieſe Weiſe bereitete Chlorpheniſsäure iſt nicht rein, ſie enthält gewöhnlich etwas Oel und eine beſondere kryſtalliniſche Subſtanz. Um dieſe Stoffe von einander zu trennen, gießt man Ammoniak und Waſſer darauf, bringt das Ganze zum Kochen und filtrirt; das wenig lösliche chlorpheniſsaure Ammoniak kryſtalliſirt beim Erkalten. Man löst es wieder in reinem Waſſer auf und ſetzt Salzſäure hinzu, worauf ſich ein voluminöſer Niederſchlag bildet, den man nur zu waſchen und zu deſtilliren braucht, um die Chlorpheniſsäure vollkommen weiß und rein zu bekommen.

Dieſe Verbindung iſt kaum in Waſſer löslich; ſie beſitzt einen ſehr durchdringenden, anhaltenden und charakteriſtiſchen Geruch. In Alkohol und in Aether löst ſie ſich in allen Verhältniſſen auf. Sie kryſtalliſirt ſowohl aus der Auflöſung als auch durch Sublimation in langen, ſeidenartigen, äußerſt feinen Nadeln. Sie ſchmilzt bei 44°, kocht bei 250° und deſtillirt unverändert über.

Kochende Salpeterſäure verwandelt ſie in eine gelbe, in Schuppen kryſtalliſirbare Subſtanz.

Rauchende Schwefelſäure löst ſie in der Wärme auf; beim Erkalten geſteht die Flüſſigkeit zu einer aus Nadeln beſtehenden Maſſe.

Das chlorpheniſsaure Ammoniak beſitzt eine ſchwach alkaliſche Reaction und kryſtalliſirt in Nadeln.

Dieſes Salz gibt mit ſalpeterſaurem Silberoxyd einen zeiſiggelben, mit Chlorcalcium einen weißen, gallertartigen Niederſchlag, welcher ſich aber nicht bildet, wenn die Auflöſungen verdünnt ſind; Chlorbarium verhält ſich ebenſo. Sind beide Auflöſungen concentrirt und kochendheiß, ſo erhält man den chlorpheniſsauren Baryt in langen Nadeln kryſtalliſirt. Queckſilberchlorid giebt einen gelblich gefärbten, eſſigſaures Nickeloxyd einen ſchmutzig gefärbten, in Alkohol löslichen Niederſchlag. Mit den Kupferſalzen erhält man einen braunrothen Niederſchlag, welcher in kochendem Alkohol mit brauner Farbe löslich iſt; aus dieſer Löſung erhält man beim Erkalten braune,

glänzende Nadeln, welche ſchiefe Prismen mit rectangulärer Baſis darſtellen.

Die Zuſammenſetzung der waſſerfreien Säure, wie ſie im Baryt- und Silberſalz ſich findet, iſt folgende:

C_{24}	917,2	38,68
H_4	25,0	1,05
Cl_6	1329,0	56,05
O	100,0	4,22
	2371,2	100,00.

Die kryſtalliſirte Säure enthält ein Atom Waſſer. Ihre Zuſammenſetzung wird alſo ausgedrückt durch:

$$C_{24}\,H_6\,Cl_6\,O_2 = C_{24}\,H_4\,Cl_6\,O + H_2O.$$

Dieſe Formeln zeigen, daß der Phenalkohol bei ſeiner Verwandlung in Chlorphenisſäure 6 Atome Waſſerſtoff gegen 6 At. Chlor ausgetauſcht hat.

$$(C_{24}\,H_{10}\,O,\,H_2O) + Cl_{12} = (C_{24}\,H_4\,Cl_6\,O,\,H_2O) + Cl_6H_6.$$

Chlorphenesſäure, Acide chlorophénésique. Läßt man Chlor in Phenalkohol ſtreichen, ſo wird dieſe Verbindung zuerſt gebildet; unter dem verlängerten Einfluſſe des Chlors verwandelt ſie ſich dann, indem Salzſäure frei wird, in Chlorphenisſäure. Sie enthält:

C_{24}	917	44,7
H_8	50	2,5
Cl_4	885	43,1
O_2	200	9,7
	2052	100,0.

Sie wird alſo, wie die vorhergehende, aus dem Phenalkohol durch Subſtitution gebildet.

Bromphenisſäure. Acide bromophénisique. Um dieſe Säure zu bereiten, gießt man nach und nach Brom zu Phenalkohol, wobei ſich die Temperatur ſtark erhöht und viel Bromwaſſerſtoffſäure ſich entwickelt; man ſetzt ſo lange Brom hinzu, als noch Aufbrauſen ſtatt findet, und erwärmt zuletzt gelinde. Beim Erkalten erhält man eine braune Maſſe, die man auf dieſelbe Weiſe wie die Chlorphenisſäure reiniget.

Dieſe Säure iſt im reinen Zuſtande ungefärbt und beſitzt einen dem der gechlorten Säure ähnlichen Geruch. Sie kryſtalliſirt ſowohl nach dem Schmelzen als auch aus der Auflö-

ſung oder beim Sublimiren in zarten Nadeln. Sie kann ohne Veränderung deſtillirt werden. Ihre Löslichkeit in Alkohol und Aether iſt etwas geringer als jene der gechlorten Säure. In ihren ſalzigen Auflöſungen bildet ſie Niederſchläge, welche jenen der vorigen Säure ähnlich ſind. Die kryſtalliſirte Säure enthält:

C_{24}	917,2	22,40
H_6	37,5	0,91
Br_6	2934,0	71,76
O_2	200,0	4,93
	4088,7	100,00.

Die Formel der waſſerfreien Säure iſt alſo $C_{24}\,H_4\,Br_6\,O$.

3901. Nitrophenesſäure. Acide nitrophénésique. Zur Darſtellung dieſer Säure wendet man Steinkohlenöl an, deſſen Kochpunkt zwiſchen 170 und 190° liegt. Man gießt es in eine große Porzellanſchale und ſetzt nach und nach gewöhnliche Salpeterſäure, ungefähr 12 Theile Säure auf 10 Theile Oel, hinzu. Die Maſſe verdickt ſich und erwärmt ſich allmählig. Wenn man Sorge trägt, Salpeterſäure zuzuſetzen, ſobald das Aufblähen nachläßt, iſt es nicht nothwendig, die Schale am Ende der Operation zu erwärmen. Iſt dieſe beendiget, ſo gießt man auf die gebildete röthlich braune Maſſe etwas Waſſer, um die überſchüſſige Salpeterſäure wegzunehmen; hierauf ſetzt man Ammoniak und Waſſer hinzu, bringt das Ganze zum Kochen und gießt die Flüſſigkeit auf ein großes Filtrum, damit ſie raſch hindurchgehe. Man ſcheidet dadurch eine harzige Subſtanz ab, die man bei Seite thut. Die ammoniakaliſche Flüſſigkeit läßt beim Erkalten eine feſte braune Subſtanz fallen, welche kaum ein kryſtalliniſches Anſehen hat. Wird dieſer Abſatz wieder in kochendem Waſſer gelöst, ſo bekommt man ein in feinen Nadeln kryſtalliſirendes Salz, welches aber noch ſehr unrein iſt. Bei der fünften oder ſechsten Kryſtalliſation bekommt man erſt ein ganz reines Produkt. Arbeitet man mit 400 bis 500 Grammen und läßt die Subſtanz in einem ungefähr zwei Fuß hohen Gefäße kryſtalliſiren, ſo erhält man Nadeln von 1½ Fuß Länge, welche feiner als Haare ſind.

Durch Zerſetzung des auf dieſe Weiſe gereinigten Ammoniakſalzes gewinnt man die Nitrophenesſäure.

Dieſe Säure beſitzt im reinen Zuſtande folgende Eigenſchaften:

Ihre Farbe iſt weißgelb, in dünnen Schichten aber iſt ſie faſt farblos. Sie hat keinen Geruch und einen anfangs wenig deutlichen, hierauf aber ſehr bitteren Geſchmack. Sie kryſtalliſirt in geraden Prismen mit rectangulärer Baſis. Sie ſchmilzt gegen 104°, und bildet beim Erkalten eine faſerig-blättrige Maſſe.

Sie läßt ſich bei Anwendung einiger Decigrammen ohne Zerſetzung deſtilliren; wird ſie aber in einer kleinen Röhre raſch erwärmt, ſo verpufft ſie ſchwach, indem ſie eine rothe Flamme mit ſchwarzem Rauche und einen reichlichen Rückſtand von Kohle bildet.

Sie iſt in kaltem Waſſer beinahe unauflöslich und wenig löslich in kochendem Waſſer. Aether und Alkohol löſen ſie ſehr leicht; letzterer nimmt davon in der Wärme ungefähr $\frac{1}{4}$ ſeines Gewichts auf. Kochende Salzſäure löst ſie ein wenig; beim Erkalten kryſtalliſirt ſie daraus in Farrenkraut ähnlichen Blättern.

Vom Chlor ſcheint ſie auch in der Wärme nicht zerſetzt zu werden.

Vom Brom wird ſie aber zerſetzt; es bildet ſich dabei durch Subſtitution eine neue Säure.

Kochende Salpeterſäure zerſetzt ſie raſch und bildet daraus Pikrinſäure.

Bei Gegenwart von Waſſerſtoff im Entſtehungsmoment, aus Schwefelſäure und Zink entwickelt, löst ſie ſich allmählig auf und bildet eine roſenrothe Flüſſigkeit. Gießt man einen Ueberſchuß von Ammoniak dazu, ſo geht die Farbe ohne Bildung eines Niederſchlages in Grün über.

Unter Einfluß von Baryt und Eiſenvitriol bildet ſie ein rothes Salz, welches wahrſcheinlich eine der Nitrohämatinſäure ähnliche Säure enthält.

Die kryſtalliſirte Säure beſteht aus:

C_{24}	917,2	39,53
H_8	50,0	2,15
Az_4	354,1	15,20
O_{10}	1000,0	43,12
	2321,3	100,00.

Dieſe Zuſammenſetzung läßt ſich durch folgende Formel ausdrücken:

$C_{24} H_6 Az_4 O_9 + H_2O$, oder durch

$C_{24} H_6 O + H_2 O.$

$2(Az_2 O_4)$

Man ſieht daraus daß der Phenalkohol bei ſeiner Umwandlung in Nitrophenesſäure zwei Aequivalente Waſſerſtoff gegen zwei Aequivalente Unterſalpeterſäure ausgetauſcht hat.

Nitrophenesſaure Salze. Sie ſind gelb oder orange; beinahe alle in Waſſer löslich und kryſtalliſirbar. Ihre Auflöſungen färben die Gewebe ſtark gelb. Sie verpuffen bei einer Temperatur, die einige Grade unter dem Schmelzpunkt des Bleies liegt. Werden ſie in verſchloſſenen Gefäßen erhitzt, ſo zerſetzen ſie ſich unter Lichtentwicklung. Salpeter-, Salz- und Schwefelſäure ſcheiden daraus die Nitrophenesſäure ab. Dieſe Salze werden auf directem Wege erhalten. Das Bleiſalz kann durch doppelte Zerſetzung dargeſtellt werden.

3902. *Nitrophenisſäure.* Acide nitrophénisique. (*Pikrinſäure*). Unter dem Namen *Welterſches Bitter*, *Kohlenſtickſtoffſäure*, *Pikrinſalpeterſäure*, *Pikrinſäure*, *Bitterſäure* kennt man ſchon lange eine Verbindung, welche ganz deutlich hieher gehört, dieſe iſt die Nitrophenisſäure.

Dieſe Säure bildet ſich jedesmal, wenn man Salpeterſäure in großem Ueberſchuß auf Wolle, Seide und überhaupt auf thieriſche Stoffe wirken läßt. Durch Einwirkung derſelben Säure auf Indigo wird ebenfalls viel davon erzeugt. Aber es iſt nicht nothwendig, daß man hiezu eine ſtickſtoffhaltige Subſtanz nimmt, denn aus Salicin entſteht ſie ebenfalls in großer Menge und ſehr rein. Auch das Coumarin wird in Pikrinſäure verwandelt.

Dumas, Erdmann und Marchand haben die Zuſammenſetzung dieſer Säure kennen gelehrt, aber Herrn Laurent gebührt die Ehre, ihre wahre rationelle Formel entdeckt zu haben.

Dieſe Entdeckung iſt ſehr wichtig; denn die große Beſtändigkeit der Pikrinſäure macht es möglich, ſie in vielen Fällen zu bilden, und es war nothwendig, in jedem Falle ihren Urſprung nachweiſen zu können.

Das Salicin und der Phenalkohol liefern dieſe Verbindung in ſo großer Menge, daß man in Zukunft ihre Darſtellung aus Indigo, wie dieß früher geſchah, aufgeben wird.

Um ſie zu bereiten, kann man alle Mutterlaugen von der Darſtellung des nitrophenesſauren Ammoniaks vereinigen und ſie durch Salpeterſäure zerſetzen. Man bringt den Niederſchlag, der ſich bildet, mit den harzigen Subſtanzen, die bei der Bildung der Nitrophenesſäure entſtehen, zuſammen, gießt dann gewöhnliche Salpeterſäure darauf und erhitzt zum Sieden.

Um die gebildete Pikrinſäure zu reinigen, verwandelt man ſie in ein Ammoniakſalz, welches man in kochendem Alkohol löst. Beim Erkalten bekommt man ſchöne Nadeln von nitrophenisſaurem Ammoniak. Dieſes zerſetzt man hierauf durch Salpeterſäure, um die Pikrinſäure zu erhalten.

Will man ſie aus Salicin darſtellen, ſo braucht man nur ungefähr 100 Grammen von dieſer Subſtanz mit gewöhnlicher Salpeterſäure kochen zu laſſen. Am andern Tag findet man die Pikrinſäure in ſchönen farbloſen Blättern von mehreren Centimetern Länge kryſtalliſirt.

Die aus Phenalkohol bereitete Pikrinſäure erſcheint in ſehr verlängerten rectangulären Blättern, an denen die beiden ſchmäleren Seiten durch vier andere Linien erſetzt ſind, wenn ſie aus einer wäſſerigen Löſung kryſtalliſirt. Aus Alkohol und Aether kryſtalliſirt ſie in breiten Blättern, welche dieſelbe Form haben wie die vorhergehenden. Durch langſames Verdampfen erhält man vollkommen deutliche, zollange Kryſtalle. Es ſind gerade ſechsſeitige Prismen; die Grundflächen ſind durch die Spitzen eines Rhombenoctaeders erſetzt.

Ihr Geſchmack iſt ſehr bitter. Sie röthet Lackmus. In der Wärme ſchmilzt ſie, dann verflüchtiget ſie ſich theilweiſe,

wenigſtens wenn ſie nicht raſch einer ſtarken Hitze ausgeſetzt wird, denn ſonſt entflammt ſie ſich und hinterläßt, nachdem ſie mit gelber Flamme gebrannt hat, einen kohligen Rückſtand. Sie kann mit Jod oder in einer Chloratmosphäre ohne Veränderung geſchmolzen werden. Concentrirte Schwefelſäure löst ſie in der Wärme ohne Zerſetzung auf. Auch durch Salpeterſäure, Salzſäure und Königswaſſer wird ſie weder in der Kälte noch in der Wärme verändert. Hingegen wird ſie beim Kochen mit concentrirter Kalilauge unter Ammoniakentwicklung etwas zerſetzt und bildet ein Salz von intenſiv rother Farbe, welches mit dem krokonſauren Kali Aehnlichkeit hat.

Die Säure wird auch zerſetzt, wenn ſie innig mit ſchwefelſaurem Eiſenoxydul gemengt und dann mit Waſſer und Barythydrat digerirt wird. Das Eiſenoxydul oxydirt ſich auf Koſten eines Theils Sauerſtoff von der Pikrinſäure zu Oxyd und dieſe wird dann in eine neue Säure umgewandelt.

Dieſe Säure, welche Liebig Nitrohämatinſäure genannt hat, verbindet ſich mit Baryt und bildet ein auflösliches Salz, welches die Flüßigkeit blutroth färbt.

Die Zuſammenſetzung der freien Nitrophenisſäure wird ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{24}\,H_4\,Az_6\,O_{13} + H_2\,O.$$

Dieſe Säure entſteht alſo aus dem Phenalkohol, indem 3 Aequivalente Waſſerſtoff durch 3 Aeq. Unterſalpeterſäure erſetzt werden.

Nitrophenisſaure Salze (Pikrate). Die Pikrinſäure bildet meiſtens gelbe und kryſtalliſirbare Salze. Werden dieſe, beſonders jene mit alkaliſcher Baſis raſch erhitzt, ſo explodiren ſie mit auſſerordentlicher Heftigkeit. Das pikrinſaure Bleioxyd verpufft durch den Stoß. Das Silber- und Queckſilberſalz verbrennen mit Brauſen und unter lebhafter Lichtentwicklung; allein die von ihnen bewirkte Detonation iſt viel weniger ſtark als jene, welche die Verbrennung der vorhergehenden Salze begleitet.

Pikrinſaures Kali. Dieſes Salz kryſtalliſirt in geraden Prismen mit rhombiſcher Baſis, deren Winkel 110,40 und

69,10 betragen. *) Dieſes Salz iſt waſſerfrei und beſteht aus gleichen Aequivalenten Säure und Baſis, nämlich:

Säure	2773	82,49
Kali	590	17,51
	3363	100,00.

Pikrinſaures Natron. Dieſes Salz kryſtalliſirt in ſeidenartigen hellgelben Nadeln, die ſich in 20 bis 24 Theilen Waſſer bei 15° auflöſen Es beſteht ebenfalls aus gleichen Aequivalenten Säure und Baſis.

Pikrinſaurer Baryt. Er kryſtalliſirt in ſchiefen Prismen mit rectangulärer Baſis. Dieſes Salz enthält nach Laurent 6 Atome Waſſer, wovon es 4 Atome im luftleeren Raume und die 2 anderen bei einer Temperatur von 150° verliert. Die Zuſammenſetzung dieſer Salze wird alſo ausgedrückt durch die Formeln:

Waſſerfreies Salz. . . . . $C_{24}\ H_4\ Az_6\ O_{13}$, BaO.
Im luftleeren Raum getrocknetes Salz $C_{24}\ H_4\ Az_6\ O_{13}$, BaO + 2 Aq.
Kryſtalliſirtes Salz . . . . $C_{24}\ H_4\ Az_6\ O_{13}$, BaO + 6 Aq.

Pikrinſaures Silberoxyd. Dieſes Salz enthält 1 Atom Waſſer. Seine Zuſammenſetzung wird durch folgende Zahlen ausgedrückt:

Säure	2773	63,95
Silberoxyd. . . .	1451	33,46
Waſſer	112	2,59
	4336	100,00.

Anderthalb baſiſches pikrinſaures Bleioxyd. Gießt man eine kochende Auflöſung von pikrinſaurem Ammoniak in eine verdünnte und kochende Auflöſung von eſſigſaurem Bleioxyd, ſo erhält man ein Gemeng von zwei Salzen; das eine iſt dunkelgelb und bildet kleine Kryſtalle; dieſes ſetzt ſich zuerſt ab; das andere iſt hellgelb, glänzend, kryſtalliſirt in verlängerten Blättern und ſcheidet ſich ſpäter ab. Dieſes letztere kann auch getrennt werden durch Schütteln mit Waſſer und Abgießen. Es bildet ſchiefe Prismen mit rectangulärer Baſis und verpufft durch den Stoß.

*) Das pikrinſaure Kali iſt in 260 Theilen kaltem und in 14 Theilen heißem Waſſer löslich. D. Ueberſ.

Dieſes Salz beſteht aus:

2 At. Säure . . .	5546	55,10
3 At. Bleioxyd . . .	4182	41,56
3 At. Waſſer . . .	337	3,34
	10065	100,00.

Zweibaſiſches pikrinſaures Bleioxyd. Dieß iſt das dunkelgelbe Salz, welches mit dem vorhergehenden gemengt iſt. Unter dem Mikroskop erſcheint es als kleine Tafeln, die Rhomben oder ſchiefwinklige Parallelogramme ſind. Durch den Stoß detonirt es viel ſtärker als das vorhergehende Salz. Es beſteht aus:

1 At. Säure . . .	2773	49,0
2 At. Bleioxyd . . .	2788	49,1
1 At. Waſſer . . .	112	1,9
	5673	100,0.

Fünfbaſiſches pikrinſaures Bleioxyd. Dieſes Salz wird erhalten, wenn man pikrinſaures Ammoniak mit überſchüſſiger Baſis in eine kochende und verdünnte Auflöſung von eſſigſaurem Bleioxyd gießt. Es iſt pulverig, dunkelgelb, dem vorhergehenden ähnlich. Es enthält:

1 At. Säure . . .	2773	28,5
5 At. Bleioxyd . .	6970	71,5
	9743	100,0. *)

*) An obige Beſchreibung der pikrinſauren Verbindungen wollen wir noch Folgendes hinzufügen:

Das pikrinſaure Ammoniak kryſtalliſirt in ſchönen gelben ſechsſeitigen Säulen, welche im Sonnenlichte prachtvoll alle Regenbogenfarben reflectiren. In gelinder Hitze ſchmilzt das Salz und verliert Ammoniak, während ſich freie Säure ſublimirt. Raſch erhitzt, brennt es mit ſchwacher Verpuffung ab. Seine Zuſammenſetzung kann nach den Analyſen von Dumas und Marchand ausgedrückt werden durch die Formel: $C_{24} H_4 Az_6 O_{13} + Az_2 H_8 O$.

Den pikrinſauren Baryt hat auch Marchand analyſirt und darin nur fünf Atome Kryſtallwaſſer gefunden, wovon 4 At. bei 100—120° weggehen, während das fünfte Atom erſt abgegeben wird, wenn das Salz ſich mit Detonation zerſetzt. Vor dieſem Punkt ſublimirt etwas waſſerhaltige Säure und es bildet ſich ein baſiſches, in Waſſer faſt unauflösliches Salz von dunkelbrauner Farbe, welches auch beim Kochen des neutralen Salzes mit Barythydrat entſteht und auf ein At. Säure zwei At. Baſis enthält. Bei der Detonation brennt das Salz mit hellleuchtender, grüner, blendender Flamme ab.

3903. Das Phenyl giebt alſo überſichtlich folgende Reihe:

Phenyl . . . . $C_{24}H_{10}O$.
Phenylhydrat (Phenalkohol) . . $C_{24}H_{10}O + H_2O$.
Phenylſaures (carbolſaures) Kali . $C_{24}H_{10}O + KO$.
Chlorphenesſäure . . . . $C_{24}\substack{H_6\\Cl_4}O + H_2O$.
Chlorphenisſäure . . . . $C_{24}\substack{H_4\\Cl_6}O + H_2O$.
Bromphenisſäure . . . . $C_{24}\substack{H_4\\Br_6}O + H_2O$.
Nitrophenesſäure . . . . $C_{24}\substack{H_6\\2(Az_2O_4)}O + H_2O$.
Nitrophenisſäure . . . . $C_{24}\substack{H_4\\3(Az_2O_4)}O + H_2O$.
Phenſchwefelſäure . . . . $C_{24}H_{10}O + H_2O + 2SO_3$.

Der *pikrinſaure Strontian*, durch Kochen von kohlenſaurem Strontian mit freier Säure dargeſtellt, ſchießt beim Erkalten der Löſung und beim Abdampfen in harten, ſehr glänzenden Kryſtallen an. In Waſſer, namentlich in kochendem, iſt er ſehr leicht löslich; ſehr ſchwer in kochendem abſolutem Alkohol, welcher dem Salze zuerſt Kryſtallwaſſer entzieht. Zündet man den Alkohol an, ſo brennt er mit rother, ſprühender Flamme. Das Salz explodirt in der Hitze ſehr lebhaft, im Dunkeln mit blendender, purpurrother Flamme. Es enthält nach *Marchand* 5 At. Kryſtallwaſſer, wie das Barytſalz, wovon es beim Erwärmen ebenfalls zuerſt 4 At. verliert, dann Säure abgiebt, welche ſublimirt, und ein Gemenge eines baſiſchen und des neutralen Salzes, welches noch 1 At. Waſſer enthält, zurückläßt.

Der *pikrinſaure Kalk* iſt dem Baryt- und Strontianſalze ähnlich, aber leichter auflöslich. *Marchand* hat darin gleichfalls 5 At. Kryſtallwaſſer gefunden. Ebenſo liefert dieſes Salz beim ſtarken Erhitzen ein baſiſches Salz.

Die *pikrinſaure Magneſia* iſt leichter als die ebenerwähnten Salze in Waſſer löslich und ſcheint nach *Marchand* ebenfalls 5 Atome Kryſtallwaſſer zu enthalten.

Ueber das Verhalten der Pikrinſäure zu den vegetabiliſchen Salzbaſen ſind in neuerer Zeit von *Kemp* (Buchners Repertorium 2. Reihe XXI, 164) Verſuche angeſtellt worden, woraus hervorgeht, daß dieſes Verhalten zur Unterſcheidung einiger Alkaloïde dienen kann. Eine alkoholiſche Auflöſung dieſer Säure bringt nämlich in den alkoholiſchen Auflöſungen von Chinin, Cinchonin, Brucin, Strychnin und Oxyakanthin reichliche gelbe Niederſchläge hervor; das Codein wird davon nur unbedeutend präcipitirt, nicht niedergeſchlagen werden Morphin, Narkotin, Veratrin, Solanin, Coniin und Emetin. Der Chinin- und Cinchonin-Niederſchlag iſt unauflöslich in Salpeterſäure, während die Niederſchläge von Brucin, Strychnin und Oxyakanthin darin auflöslich ſind. Der Cinchonin-Niederſchlag iſt unlöslich

Es kann nun die Frage geſtellt werden, woraus das Phenylhydrat ſelbſt entſteht? Wir haben am Anfang dieſes Artikels geſehen, daß dieſe Verbindung eines der Produkte der Deſtillation des Steinkohlentheers iſt; allein dieſe Reaction iſt ſehr dunkel und klärt uns keineswegs über die Bildung des Phenylhydrats auf.

Neuere Unterſuchungen von **Gerhardt** weiſen hingegen eine einfache Beziehung zwiſchen der Phenyl- und Salicylreihe nach. In der That verliert die Salicylſäure unter dem gleichzeitigen Einfluß der Wärme und einer Baſis 2 Aequivalente Kohlenſäure und verwandelt ſich dabei in Phenylhydrat:

$$C_{28}H_{12}O_6 - 2(C_2O_2) = C_{24}H_{12}O_2 = C_{24}H_{10}O + H_2O.$$

---

in Salzſäure, löst ſich in der Wärme in Alkohol auf und ſcheidet ſich beim Erkalten kryſtalliniſch aus; der Chininniederſchlag aber iſt in Salzſäure auflöslich und ſcheidet ſich aus der heißen alkoholiſchen Flüſſigkeit nur fein pulverig oder kaum kryſtalliniſch aus. Die Oxyakanthinverbindung verwandelt ihre gelbe Farbe beim Uebergießen mit Salpeterſäure ins Braune und die Brucinverbindung ins Blutrothe, während der Strychninniederſchlag beim Auflöſen in dieſer Säure ſeine hellgelbe Farbe nicht verändert. Strychnin unterſcheidet ſich ſehr deutlich vom Brucin auch durch die größere Auflöslichkeit der pikrinſauren Verbindung in heißem Alkohol und durch die Neigung derſelben, herauszukryſtalliſiren. Der Strychninniederſchlag iſt ferners in Eſſigſäure ſehr unauflöslich, der Brucinniederſchlag aber darin mittelmäßig auflöslich; die übrigen Niederſchläge ſind in dieſer Säure auch unlöslich. D. Ueberſ.

VI. Kapitel.

In dieſem Kapitel wollen wir eine Reihe zahlreicher Verbindungen betrachten, welche uns entweder von der Natur ſchon ganz gebildet dargeboten werden, oder welche unter dem Einfluſſe gut beſtimmter chemiſcher Reactionen entſtehen und für deren Typus der Aldehyd angeſehen werden kann. Das Bittermandelöl, von dem wir ſchon geſprochen haben, findet hier ſeinen Platz. An die Seite dieſes merkwürdigen Produktes kommen das Zimmt- und Römiſch-Kümmelöl zu ſtehen, welche damit eine ſo auffallende Analogie haben, ſowie auch noch einige andere Verbindungen, deren Studium täglich ein neues Intereſſe gewinnt.

Römiſch-Kümmelöl. Oleum Cumini. Essence de Cumin.

Gerhardt und Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. 3. série I, 60; auch Ann. der Chem. u. Pharm. XXXVIII, 70; auch Journ. für pr. Chem. XXIII, 323.

3094. Das Römiſch-Kümmelöl, welches im Handel vorkommt, wird aus dem Samen von Cuminum Cyminum durch einfache Deſtillation mit Waſſer gewonnen. Auf dieſe Weiſe erhält man es in ziemlich reichlicher Menge; es beſitzt einen ſehr unangenehmen Kümmelgeruch und, wie die meiſten ätheriſchen Oele, einen außerordentlich ſcharfen Geſchmack, der den Gaumen ſtark reizt. Gewöhnlich hat es eine gelbe Farbe, welche um ſo dunkler iſt, je länger das Oel mit der Luft in Berührung war. Dieſe Färbung rührt von der Gegenwart eines Harzes her, das ſich durch Einwirkung des Sauerſtoffs auf den einen Beſtandtheil des Oeles bildet.

Die Einwirkung der Luft bedingt ferner im Oel die Bildung einer beſonderen Säure, die wir weiter unten beſchreiben

werden, und welche verurſacht, daß das Oel immer ein wenig das Lackmus röthet.

Der Siedepunkt des römiſchen Kümmelöles iſt nicht conſtant; es beginnt bei 170° zu ſieden; allein das Thermometer ſteigt ſchnell bis über 230°. Dieſes Oel iſt demnach kein gleichartiges Produkt. Um ſich davon zu überzeugen, braucht man nur die bei verſchiedenen Temperaturen erhaltenen Deſtillationsprodukte zu analyſiren.

Schmilzt man etwas Aetzkali in einer Retorte, durch deren Tubulus eine kleine ausgezogene Röhre geht, ſo daß man das Oel hineinbringen kann, ſo wird jeder hineinfallende Tropfen des Oeles feſt, wenn er mit dem Alkali zuſammenkommt; zu gleicher Zeit verdichtet ſich in der an die Retorte gefügten Vorlage ein farbloſes Oel von citronenartigem Geruche.

Dieſes Oel, welches nur aus Kohlenſtoff und Waſſerſtoff beſteht, iſt ſchon im römiſchen Kümmelöl vorhanden, und man bekommt davon mehr oder weniger, je nachdem man die erſteren oder mittleren Portionen von der Deſtillation des Oeles dieſer Behandlung unterwirft; die letzteren Portionen aber liefern nichts davon.

Das ſauerſtoffhaltige Oel wird durch das Kali in Cuminſäure umgewandelt; es bildet den Ausgangspunkt einer Reihe ſehr intereſſanter Verbindungen und hat eine große Analogie mit dem Bittermandelöl; dieß iſt das Cuminol.

Was den das Cuminol begleitenden Kohlenwaſſerſtoff anbelangt, der ungefähr den dritten Theil vom Gewichte des Oels ausmacht und Cymen genannt wird, ſo haben wir ſchon davon auf Seite 47 geſprochen.

Das ätheriſche Oel des römiſchen Kümmels präexiſtirt ſchon im Samen und beſonders in der Samenhaut.

Cuminol. Cuminol.

3905. Um ſich dieſen Körper im vollkommen reinen Zuſtand zu verſchaffen, deſtillirt man das Römiſch-Kümmelöl in einem bis auf 200° erwärmten Oelbad. Das ſchon bei 165° ſiedende Cymen geht ganz in die Vorlage über, indem es zugleich einen großen Theil des Cuminols mit ſich reißt, welches

durch eine neue Deſtillation nicht vollſtändig davon getrennt werden kann. Der Rückſtand beſteht nur aus Cuminol, wenn die Operation gut geleitet und die Temperatur während der ganzen Zeit am angegebenen Punkt erhalten worden iſt. Es wird raſch in einem Kohlenſäureſtrom deſtillirt und das Produkt in einer gut verſchließbaren Flaſche aufgefangen. Dieſe Vorſicht iſt wegen der Veränderlichkeit des Cuminols nothwendig.

Das über Chlorcalcium getrocknete und mit Kupferoxyd verbrannte Produkt giebt folgende Reſultate:

C_{40}	. . . . .	1500	81,08
H_{24}	. . . . .	150	8,11
O_2	. . . . .	200	10,81
		1850	100,00.

Zur Controle dieſer Zuſammenſetzung dient das ſpecifiſche Gewicht des Cuminoldampfes, welches = 5,24 gefunden worden iſt. Die Rechnung würde 5,09 geben. Die durch das Experiment gefundene Zahl iſt ein wenig zu groß, dieß kommt aber offenbar daher, daß die Subſtanz bei hoher Temperatur etwas verändert wird.

Das Cuminol iſt eine farbloſe oder ſchwach gelblich gefärbte Flüſſigkeit von ſehr ſtarkem und anhaltendem Geruche des römiſchen Kümmels und ſcharfem, brennendem Geſchmack. Es macht, wie alle ätheriſchen Oele, Flecken auf dem Papier. Sein Siedepunkt iſt bei 220°.

Bei Luftabſchluß deſtillirt es unverändert über, beſonders wenn man ſchnell arbeitet; erhält man es aber längere Zeit bei Luftzutritt im Sieden, ſo färbt es ſich unter theilweiſer Verharzung und wird zu gleicher Zeit ſauer.

Es zieht ſchon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerſtoff an und ſäuert ſich beſonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit.

Die Umwandlung des Cuminols in Cuminſäure geſchieht viel raſcher, wenn man zu gleicher Zeit eine Baſis mitwirken läßt, womit ſich dieſe Säure verbinden kann. Läßt man alſo das Cuminol mit Kalilauge kochen, oder noch beſſer, wenn man es tropfenweiſe auf ſchmelzendes Kali fallen läßt, ſo entſteht augenblicklich cuminſaures Kali. Die Bildung dieſes Körpers iſt von Waſſerſtoffentwicklung begleitet.

Ein Gemeng von ſaurem chromſaurem Kali und concentrirter Schwefelſäure verwandelt das Cuminol gleichfalls in Cuminſäure. *)

Ebenſo wirkt feuchtes Chlor; iſt dieſes Gas waſſerfrei, ſo bildet es ein Produkt, welches durch Subſtitution aus demſelben Typus abgeleitet wird und durch Einwirkung des Waſſers ebenfalls ſich in Cuminſäure verwandeln kann. Brom verhält ſich zum Cuminol auf dieſelbe Weiſe wie das Chlor.

Die Salpeterſäure endlich verhält ſich zum Cuminol auf verſchiedene Art, je nach dem Grade ihrer Concentration und nach der Temperatur, bei der man arbeitet. So bilden ſich bei Anwendung rauchender Säure, wenn man dieſe nur tropfenweiſe hinzufügt, indem man alle Erwärmung vermeidet und jedesmal wartet, bis die braune Färbung des Gemenges verſchwunden iſt, vollkommen weiße Kryſtalle von Cuminſäure in dem ſich ſelbſt überlaſſenen Gemeng. Arbeitet man hingegen in der Wärme, ſo erhält man, ſelbſt mit einer ſchwächeren

---

*) Perſoz (Journ. f. pr. Chem. XXV, 58; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIV, 312) hat bei ſeinen Verſuchen über die Oxydation mehrerer ätheriſcher Oele mittelſt eines Gemenges von doppeltchromſaurem Kali und verdünnter Schwefelſäure gefunden, daß dadurch das Römiſch-Kümmelöl, alſo das Gemiſch von Cuminol und Cymen in Eſſigſäure und in zwei neue charakteriſtiſche Säuren, Cyminſäure und Cuminocyminſäure, verwandelt wird.

Die Cyminſäure kryſtalliſirt aus der Miſchung heraus, wenn man dieſe uur bis auf 60—70° erwärmt und dann abkühlt. Erhitzt man dann die davon abfiltrirte Flüſſigkeit zum Sieden, ſo ſcheidet ſich die Cuminocyminſäure unter Aufbrauſen kryſtalliniſch ab.

Die Cyminſäure iſt glänzend weiß, dem Wallrath ähnlich; ſie kryſtalliſirt in Prismen mit rhombiſcher Baſis, aus Alkohol in dem Gyps ähnlichen Kryſtallen, ſchmilzt bei 115° und verflüchtiget ſich unzerſetzt; ſie iſt geſchmacklos, wenig löslich in kaltem Waſſer, leicht löslich in Weingeiſt und Aether, und in der Wärme auch in Eſſigſäure. Gegen Salpeterſäure und Metalloxydſalze verhält ſie ſich der Benzoeſäure ähnlich.

Die Cuminocyminſäure iſt in Waſſer, Weingeiſt und den meiſten Flüſſigkeiten unlöslich. Sie iſt ſchwerer als Waſſer, verflüchtiget ſich, ohne zu ſchmelzen und läßt ſich ohne Schwärzung mit Schwefelſäure kochen. Ihr phyſikaliſches Verhalten ändert ſich jedoch hierbei in der Art, daß ſie nachher für einige Augenblicke in Waſſer löslich iſt. In den übrigen Reactionen ſtimmt ſie mit der Cymenſäure überein.

Uebrigens iſt die chemiſche Conſtitution dieſer beiden Säuren noch nicht erforſcht worden. D. Ueberſ.

Säure eine große Menge Harz, ſo wie eine eigenthümliche Säure, welche der Nitrobenzinſäure analog zu ſeyn ſcheint.

Concentrirte Schwefelſäure ertheilt dem Cuminol eine dunkelrothe Farbe; fügt man Waſſer hinzu, ſo ſcheidet ſich aus dem Gemeng eine klebrige Maſſe von ſchmutziger Farbe aus. Bei Anwendung rauchender Schwefelſäure und bei Vermeidung jeder Temperaturerhöhung gelingt es doch nicht eine Weinſäure von der Art darzuſtellen, wie Mitſcherlich eine aus Bittermandelöl erhalten hat. Das Cuminol löst ſich vollſtändig auf, allein durch Waſſer wird aus dem Gemeng eine braune, theerartige Maſſe abgeſchieden.

Verdampft man ein Gemenge von Salzſäure und Cuminol, ſo erhält man ein Harz und Cuminſäure.

Wird waſſerfreies Ammoniak einige Zeit lang mit Cuminol in Berührung gelaſſen, ſo entſteht ein weißer Körper, welcher noch nicht hinlänglich unterſucht worden iſt.

Endlich bildet ſich aus Cuminol unter Einfluß von Cyankalium und Kali in alkoholiſcher Auflöſung ein Produkt, welches wahrſcheinlich dem Benzoïn analog iſt.

Cuminſäure. Acide cuminique.

3906. Die beſte Art, dieſe Säure zu bereiten, beſteht darin, daß man Kali in einer Retorte ſchmilzt, in deren Tubulus eine kleine ausgezogene Röhre befeſtiget iſt. Wenn das Kali ſchmilzt, ſo läßt man das Römiſch-Kümmelöl tropfenweiſe darauf fallen. Dieſes wird ſogleich feſt; jeder Tropfen, der mit dem Kali in Berührung kommt, wird roth und bald darauf weiß, wenn das Oel rein iſt. Das Cymen wird dabei nicht angegriffen und deſtillirt über.

Dieſe Umwandlung geht ſo raſch vor ſich, daß man in weniger als einer Stunde leicht 1 Kilogramm Cuminſäure bereiten kann, beſonders wenn man dabei das Cymen aufzuſammeln nicht beabſichtiget; denn man kann dann die Operation ohne Nachtheil in einer Schale vornehmen, wodurch ſie bedeutend abgekürzt wird. Iſt alles Oel zerſetzt, ſo löst man die Maſſe in Waſſer auf und nimmt mit einer Pipette die geringe Menge Cymen hinweg, die ſich nicht verflüchtiget hat und auf der

Flüſſigkeit ſchwimmt. Man ſetzt dann einen leichten Ueberſchuß von verdünnter Salpeterſäure hinzu, welche alle Cuminſäure als weiße oder gelbliche Flocken, je nach der Reinheit des angewandten Oels, präcipitirt. Man ſammelt den Niederſchlag auf einem Filter und erwärmt ihn nach gehörigem Auswaſchen in einer Schale. Auf dieſe Weiſe ſchmilzt die Säure und verliert alles anhängende Waſſer; beim Erkalten erſtarrt ſie zu einer Maſſe, von der das Waſſer leicht abgegoſſen werden kann. Hat man kein reines Cuminol angewendet, ſo enthält das Produkt immer ein wenig Harz; um es dann zu reinigen, braucht man es nur zu deſtilliren und aus einer Auflöſung in Alkohol kryſtalliſiren zu laſſen.

Die Cuminſäure bildet prismatiſche Tafeln. Ihr Geſchmack iſt deutlich ſauer und ihr, obſchon ſchwacher Geruch erinnert an jenen der Wanzen.

Sie ſchmilzt bei 92°; auf kochendem Waſſer ſchwimmt ſie in Form eines farbloſen Oeles, welches beim Erkalten feſt wird; ihr Kochpunkt iſt über 250°, allein die Säure verflüchtiget ſich ſchon weit unter dieſer Temperatur, wenn man ſie mit Waſſer kocht. Ihr Dampf iſt ſauer und erſtickend.

Sie ſublimirt leicht und ohne Veränderung als Nadeln, die oft länger als ein Zoll ſind, wenn man die Operation langſam leitet.

Die ſublimirte und die aus Alkohol kryſtalliſirte Säure haben die nämliche Zuſammenſetzung, nämlich:

C_{40}	1500,0	73,17
H_{24}	150,0	7,32
O_4 . . .	400,0	19,51
	20500	100,00.

Vergleicht man die Zuſammenſetzung der Cuminſäure mit jener des Cuminols, ſo ſieht man, daß durch die Wirkung des Kalihydrats auf Cuminol Waſſer zerſetzt wird, indem der Sauerſtoff ſich mit den Elementen des Cuminols vereiniget, während der Waſſerſtoff frei wird:

$$C_{40} H_{24} O_2 + H_4 O_2 = C_{40} H_{24} O_4 + H_4.$$

Die Cuminſäure iſt faſt unlöslich in kaltem Waſſer; kochendes Waſſer löst davon eine geringe Menge auf, die ſich beim Erkalten wieder präcipitirt. Leichter wird ſie von einem angeſäuerten

Waſſer aufgelöst, ſo daß man bei ihrer Präcipitation die Anwendung eines zu großen Ueberſchuſſes von Salpeterſäure vermeiden muß.

Alkohol und Aether löſen ſie mit Leichtigkeit und hinterlaſſen ſie beim Verdampfen mit kryſtalliniſcher Form.

Concentrirte Schwefelſäure löst ſie ohne Färbung auf. Dieſe Reaction kann ſogar zur Erkennung der Reinheit der Cuminſäure dienen. Im rohen Zuſtande, wie man ſie durch Deſtillation erhält, hält ſie immer eine geringe Menge einer ölartigen Subſtanz zurück, welche durch concentrirte Schwefelſäure roth gefärbt wird, ſo daß es leicht iſt, ihre Gegenwart zu erkennen.

Rauchende und kochende Salpeterſäure greift die Cuminſäure an; es bildet ſich wahrſcheinlich eine der Nitrobenzinſäure analoge ſtickſtoffhaltige Säure.

Wird die Cuminſäure mit einem Ueberſchuß von Aetzbaryt der trocknen Deſtillation unterworfen, ſo zerſetzt ſie ſich in Kohlenſäure, welche mit der Baſis verbunden bleibt, und in Kohlenwaſſerſtoff, welcher von Gerhardt und Cahours Cumen genannt worden iſt.

Cuminſaure Salze. Die Cuminſäure iſt eine ziemlich ſtarke Säure, wie die Benzoeſäure.

Ihre Auflöſung zerſetzt die kohlenſauren Salze.

Mit den Metalloxyden bildet ſie wohl charakteriſirte Salze, die man entweder direct oder durch doppelte Zerſetzung erhält.

Der cuminſaure Baryt wird durch Zerſetzung des kohlenſauren Baryts mit einer Auflöſung von Cuminſäure in blendend weißen perlmutterglänzenden Blättchen erhalten. Nimmt man eine heiße concentrirte Auflöſung, ſo ſchlägt ſich das Salz unmittelbar nach dem Filtriren in Kryſtallen nieder, welche das Licht ſtark reflectiren. Es beſteht aus:

C_{40}	1500,0	51,82
H_{22}	137,5	4,75
Ba	856,8	29,61
O_4	400,0	13,82
	2894,3	100,00.

Der cuminſaure Baryt beſitzt einen ſehr bitteren Geſchmack. Er löst ſich leicht in Alkohol.

Setzt man zu einer Auflöſung von cuminſaurem Ammoniak ſalpeterſaures Silberoxyd, ſo erhält man einen weißen käſigen Niederſchlag, der am Licht ſchnell ſchwarz wird und das cuminſaure Silberoxyd darſtellt. Dieſes beſteht aus:

C_{40}	1500,0	44,26
H_{22}	137,5	4,05
Ag	1351,6	39,88
O_4	400,0	11,81
	3389,1	100,00.

Unterwirft man cuminſaures Silberoxyd der trocknen Deſtillation, ſo zerſetzt es ſich in Cuminſäure, Kohlenſäure, einfach Kohlenſilber und Kohle; es bildet ſich bei dieſer Reaction kein entzündbares Gas.

Aller Waſſerſtoff des Silberſalzes findet ſich in der überdeſtillirenden Cuminſäure wieder. Da nun letztere 12 Aeq. Waſſerſtoff enthält, während das cuminſaure Silberoxyd nur 11 enthält, ſo iſt klar, daß 12 Aequivalente cuminſaures Silberoxyd nur 11 Aequivalente Cuminſäure liefern können. Der überſchüſſige Sauerſtoff entweicht in der Form von Kohlenſäure und die überſchüſſige Kohle bleibt theils als einfach Kohlenſilber, theils im freien Zuſtande zurück. Folgende Gleichung verſinnlichet vollkommen dieſe Reaction:

12 Aequivalente cuminſaures Silberoxyd:

$$12\left\{\begin{matrix} C_{40}\,H_{22}\,O_4 \\ Ag \end{matrix}\right\} = C_{480}\;H_{264}\;Ag_{12}\;O_{48}$$

geben

11 Aeq. Cuminſäure .	$11(C_{40}H_{24}O_4)$	$= C_{440}H_{264}$	O_{44}
2 „ Kohlenſäure .	$2(C_2\;O_2)$	$= C_4$	O_4
12 „ einf. Kohlenſilber	$12(C_2\;Ag)$	$= C_{24}$ Ag_{12}	
6 „ Kohle.	$6(C_2)$	$= C_{12}$	
		$C_{480}H_{264}Ag_{12}O_{48}$.	

Die aufgeſammelten Produkte findet man ſo ziemlich in den oben angegebenen Verhältniſſen. Man kann den Chemikern dergleichen Reactionen nicht genug empfehlen, denn ſie führen uns ſicherlich zur Erkenntniß der wahren Conſtitution der Molecüle der Körper. Es wäre nicht unmöglich, daß das wirkliche Molecul des cuminſauren Silberoxydes wenigſtens aus

12 Atomen cuminſauren Silberoxydes, wie ſie von den Chemikern angenommen werden, beſtehe.

Cuminſaures Kali. Es iſt ein zerfließliches Salz, welches nicht in regelmäßiger Form erhalten werden kann.

Cuminſaures Ammoniak. Das aus Cuminſäure und Aetzammoniak direct dargeſtellte Salz bildet zarte Büſchel, welche an der Luft matt werden, indem ſie wahrſcheinlich Ammoniak verlieren und ſich in ein ſaures Salz verwandeln.

3907. Cuminſäureäther. Um dieſen Körper zu bereiten, ſättiget man eine Auflöſung von Cuminſäure in waſſerfreiem Alkohol mit entwäſſertem ſalzſaurem Gas. Wenn kein Gas mehr abſorbirt wird, erwärmt man die Flüſſigkeit im Waſſerbade, um den Chlorwaſſerſtoffäther und den überſchüſſigen Alkohol zu verflüchtigen. Hierauf deſtillirt man über freiem Feuer und rectificirt das Deſtillat, nachdem es mit kohlenſaurem Natron gewaſchen worden, über Maſſicot.

Der auf dieſe Weiſe bereitete Cuminſäureäther iſt eine farbloſe Flüſſigkeit, leichter als Waſſer und von ſehr angenehmem Geruch nach Reinette-Aepfeln.

Er kocht bei 240°; ſein Dampf entzündet ſich leicht und brennt mit bläulicher Flamme.

Er iſt unauflöslich in Waſſer, und löst ſich in allen Verhältniſſen in Alkohol und Aether.

Wird er mit Kalilauge erwärmt, ſo entſteht daraus wieder Alkohol und Cuminſäure.

Dieſer Aether beſteht aus:

C_{48} . . .	1800,0	75,00
H_{32} . . .	200,0	8,33
O_4	400,0	16,67
	2400,0	100,00.

Dieſe Formel läßt ſich auf eine rationelle Weiſe darſtellen durch

$$C_{40}\,H_{22}\,O_3,\ C_8\,H_{10}\,O.$$

Das ſpecifiſche Gewicht des Cuminſäureäther-Dampfes iſt, mit jenem der Luft verglichen, = 6,65. Die Rechnung würde 6,58 geben. Der Cuminſäureäther beſitzt demnach dieſelbe Verdichtungsweiſe wie der Benzoeäther, womit er leicht verwech-

ſelt werden könnte; ſein Brechungsvermögen iſt 1,504 und das des letzteren Aethers 1,511.

3908. Cuminolkalium. Potassio-cuminol. Bringt man ein Stück ganz trockenes Aetzkali in Cuminol, ſo daß es ganz von dieſem bedeckt wird, und erwärmt gelinde ohne kochen zu laſſen, ſo bildet ſich um das Stück Kali eine Vegetation von gallertartigen Anſehen, welche zuſehends größer wird. Dieſes blumenkohlartige Gebilde läßt ſich leicht vom inneren Theile des Kalis, welcher von der Flüſſigkeit nicht angegriffen worden iſt, losmachen. Wird dieſes neue Produkt zwiſchen Fließpapier gepreßt und in Waſſer gelöst, ſo zerſetzt es ſich in Cuminol, welches obenauf ſchwimmt und in Kali, welches aufgelöst bleibt. Dieſes enthält jedoch zugleich eine große Menge Cuminſäure, welche durch Säuren als weiße kryſtalliniſche Flocken präcipitirt wird.

Dieſe Bildung von Cuminſäure erklärt ſich durch die Einwirkung des Kalis auf Cuminol, welches zuerſt einen Körper von folgender Zuſammenſetzung bildet:

$$C_{40} \underset{K}{H_{22}} O_2.$$

Dieſer Körper iſt dem Salicylkalium analog und oxydirt ſich an der Luft, indem er ſich in cuminſaures Kali verwandelt:

$$C_{40} \underset{K}{H_{22}} O_4.$$

Kalium wirkt in der Kälte wenig auf Cuminol; es wird indeſſen matt und aus der Flüſſigkeit ſteigen ſehr kleine Gasblaſen empor. Sobald man aber gelinde erwärmt, tritt eine heftige Reaction unter reichlicher Waſſerſtoffentwicklung ein; die Flüſſigkeit entzündet ſich ſogar, wenn man die Operation nicht in einem Kolben mit langem Halſe vornimmt. Iſt das Kalium im Verhältniſſe zum Cuminol im geringen Ueberſchuße vorhanden, ſo erſtarrt dieſes völlig zu einer gallertartigen Maſſe, welche durch Waſſer in Cuminol und in Kali zerſetzt wird. An der Luft wird ſie ziemlich raſch in cuminſaures Kali verwandelt.

Die Exiſtenz des Cuminolkaliums

$$C_{40} \underset{K}{H_{22}} O_2$$

als erwieſen angenommen, muß man zwei verſchiedene Perioden bei der Bildung der Cuminſäure durch Einwirkung des Kalis auf Cuminol unterſcheiden. In der erſten hat man

$$C_{40} H_{24} O_2 + KO, H_2 O = C_{40} \frac{H_{22}}{K} O_2 + H_4 O_2.$$

In der zweiten Periode findet man

$$C_{40} \frac{H_{22}}{K} O_2 + H_4 O_2 = C_{40} \frac{H_{22}}{K} O_4 + H_4.$$

3909. Chlorcuminol. Leitet man im zerſtreuten Lichte waſſerfreies Chlor in ebenfalls entwäſſertes Cuminol, ſo wird das Gas unter gleichzeitiger Salzſäurebildung abſorbirt. Die Flüſſigkeit färbt ſich zuerſt unter Erhitzung roth, hierauf verliert ſie dieſe Farbe wieder allmählig.

Treibt man dann durch einen Strom waſſerfreier Kohlenſäure den in dieſem Produkte aufgelöſten Chlor- und Salzſäure-Ueberſchuß aus, ſo erhält man eine gelbliche Flüſſigkeit, die ſchwerer als Waſſer iſt und einen ſehr ſtarken Geruch beſitzt.

Friſch bereitet, iſt ſie beinahe farblos, allein nach und nach wird ſie roth, trübt ſich etwas und entwickelt reichliche ſalzſaure Dämpfe.

Dieſe Flüſſigkeit ſtellt das Chlorcuminol dar, welches enthält:

C_{40}	1500,0	65,79
H_{22}	137,5	6,03
Cl_2	442,6	19,41
O_2	200,0	8,77
	2280,1	100,00.

Das Cuminol verliert alſo unter dem Einfluſſe des Chlors und im zerſtreuten Lichte 1 Aequivalent Waſſerſtoff und nimmt dafür 1 Aequivalent Chlor auf; welche Zerſetzung im directen Sonnenlicht noch weiter geht.

Läßt man das Chlorcuminol einige Augenblicke lang mit Kalilauge kochen, ſo löst es ſich ganz auf und giebt cuminſaures Kali und Chlorkalium nach folgender Gleichung:

$$C_{40} \frac{H_{22}}{Cl_2} O_2 + H_4 O_2 = C_{40} H_{24} O_4 + H_2 Cl_2.$$

Waſſer allein bewirkt ſchon dieſe Zerſetzung, nur langſamer.

Ungeachtet der Leichtigkeit, womit das Chlorcuminol ſich ſäuert, hat man doch keinen Cuminſäureäther mittelſt Chlorcuminols und waſſerfreien Alkohols erhalten können. Nicht beſſer geht es, wenn man, um Cuminamid zu erhalten, waſſerfreies Ammoniak auf Chlorcuminol wirken läßt.

Concentrirte Schwefelſäure löst das Chlorcuminol mit carmoiſinrother Farbe und unter Entwicklung ſalzſaurer Dämpfe auf. Läßt man das Gemiſch an der Luft ſtehen, ſo bemerkt man darin nach einigen Augenblicken Kryſtalle von Cuminſäure.

3910. Bromcuminol. Das Brom verhält ſich, ſowohl im waſſerfreien als auch im waſſerhaltigen Zuſtande, genau auf dieſelbe Weiſe zum Cuminol, wie das Chlor. Im erſten Falle bildet ſich Bromcuminol als ein Oel, welches ſchwerer als Waſſer iſt und ſich mit der nämlichen Leichtigkeit, wie die entſprechende Chlorverbindung, in Bromwaſſerſtoffſäure und Cuminſäure zerſetzt. Bei Anwendung von waſſerhaltigem Brom bildet ſich außerdem eine gewiſſe Menge Cuminſäure.

Cumen. Cumène.

3911. Unterwirft man ein inniges Gemenge von 6 Theilen kryſtalliſirter Cuminſäure und 24 Theilen Aetzbaryt der trockenen Deſtillation, ſo erhält man eine vollkommen farbloſe Flüſſigkeit; der Rückſtand iſt durchaus nicht geſchwärzt und enthält kohlenſauren Baryt, gemengt mit überſchüſſigem Aetzbaryt.

Es iſt nicht vortheilhaft, viel Säure auf einmal zu deſtilliren.

Das Cumen iſt vollkommen farblos und beſitzt einen ſehr angenehmen Wohlgeruch, welcher dem des Benzens ſehr ähnlich iſt. Es bricht bedeutend das Licht, iſt flüchtig und deſtillirt unverändert über. Sein Kochpunkt iſt conſtant bei 144°. Es enthält:

C_{36}	1350,0	90,0
H_{24}	150,0	10,0
	1500,0	100,0.

Dieſe Zuſammenſetzung wird durch das ſpecifiſche Gewicht des Cumendampfes, welches = 3,96 iſt, vollkommen beſtätiget. Nach der Formel $C_{36}\ H_{24}$ hätte man 4,12.

Man ſieht alſo, daß von C_{40} H_{24} O_4, wodurch die Zuſammenſetzung der Cuminſäure ausgedrückt wird, C_4 O_4, d. h. zwei Aequivalente Kohlenſäure vom Baryt zurückgehalten werden, während C_{36} H_{24} entweicht, nämlich:

$$C_{40} H_{24} O_4 = C_4 O_4 + C_{36} H_{24}.$$

Das Cumen iſt unauflöslich in Waſſer, hingegen ſehr löslich in Alkohol, Aether, Holzgeiſt und ätheriſchen Oelen. Kali, ſowohl in wäſſeriger als auch weingeiſtiger Löſung, oder im ſchmelzenden Zuſtand, iſt ohne Wirkung darauf.

Salpeterſäure verändert es in der Kälte nicht; allein in der Wärme bildet die concentrirte Säure daraus ein Oel, welches ſchwerer als Waſſer iſt und dem Nitrobenzen analog zu ſeyn ſcheint. Verlängert man das Kochen mit der ſtark concentrirten Salpeterſäure, ſo erhält man eine beſondere kryſtalliniſche Säure, die ſich in Aetzkali ſehr gut auflöst und daraus durch ſtärkere Säuren präcipitirt wird.

Cumenſchwefelſäure. **Acide sulfocumenique.** Mit rauchender Schwefelſäure und Cumen erhält man eine beſondere Säure.

Man gießt zu ihrer Bereitung einen Theil Cumen und ungefähr zwei Theile rauchende Schwefelſäure in ein Cylinderglas. Hierauf rührt man um, bis alles Cumen ſich in der Säure gelöst hat.

Dieſe Auflöſung iſt dunkelbraun. Gießt man darauf ungefähr das vierfache Volumen Waſſer, ſo verſchwindet die Färbung vollſtändig. Man ſättiget hierauf die Flüſſigkeit mit gepulvertem kohlenſauren Baryt, filtrirt und dampft bei gelinder Wärme ein. Beim Erkalten liefert die Auflöſung Kryſtalle von cumenſchwefelſaurem Baryt. Wenn ſie concentrirt genug iſt, ſo geſteht ſie ſogar zu einer Maſſe. Die Mutterlaugen ſind vollkommen farblos und liefern das nämliche Salz.

Der auf dieſe Weiſe erhaltene cumenſchwefelſaure Baryt erſcheint in Form perlmutterartiger Blättchen von einem dem der Fiſchſchuppen ähnlichen Glanze. Dieſes bei 100° getrocknete Salz beſteht aus:

C_{36}	1350,0	40,33
H_{22}	137,5	4,10
S_2	402,3	12,02
Ba	856,8	25,64
O_6	600,0	17,91
	3346,6	100,00.

Die Zuſammenſetzung des cumenſchwefelſauren Baryts iſt alſo jener des benzenſchwefelſauren Baryts analog:

$$C_{24}\ H_{10}\ (SO_2)\ SO_3,\ Ba\ O,$$

d. h. im Cumen iſt ein Aequivalent Waſſerſtoff durch SO_2 erſetzt und dieſe Verbindung iſt vereiniget mit einem Aequivalent ſchwefelſaurem Baryt.

Der cumenſchwefelſaure Baryt iſt im Waſſer ſehr löslich, beſſer in warmem als in kaltem. Er löst ſich gleichfalls in Alkohol und Aether auf.

Die übrigen cumenſchwefelſauren Salze ſind ebenfalls leicht löslich. So bringt eine wäſſerige Auflöſung von cumenſchwefelſaurem Baryt keinen Niederſchlag hervor in den Auflöſungen von Chlorcalcium, eſſigſaurem Bleioxyd, Queckſilberchlorid, Kupferchlorid, Nickelchlorid, Wismuthchlorid, ꝛc.

Zimmtöl. Oleum cinnamomi. Essence de Cannelle.

Blanchet, Ann. d. Pharm. VII, 163. — Dumas u. Peligot, Ann. de Chim. et de Phys. LVII, 305; auch Repert. de Chim. III, 348; auch Ann. der Pharm. XIV, 50. — Richter, Journ. f. prakt. Chem. XIII, 167. — Fremy, Ann. de Chim. et de Phys. LXX, 187; auch Ann. d. Pharm. XXX, 324. — Plantamour, Ann. der Pharm. XXVII, 329 u. XXX, 241. — Mulder, Pogg. Ann. XLI, 398. Journ. f. prakt. Chem. XV, 307. Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIV, 147; auch Journ. f. pr. Chem. XVIII, 385. Journ. f. pr. Chem. XVIII, 253 u. XIX, 362; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIV, 297. — Apjohn, Journ. f. pr. Chem. XV, 168. — E. Simon, Ann. d. Pharm. XXXI, 265. — Marchand, Journ. f. pr. Chem. XVI, 60 u. 429. — Herzog, Arch. d. Pharm. XVII, 72 u. XX, 159. Journ. f. prakt. Chem. XXIX, 51. — Laurent, Comptes rendus, X, 531; auch Journ. f. pr. Chem. XX, 497. Revue scient. et industr. No. 31, p. 119; auch Journ. f. pr. Chem. XXVII, 309. — Mitſcherlich, Journ. f. pr. Chem.

XXII, 193; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XL, 301. — Wackenroder, Journ. f. pr. Chem. XXIII, 204. — Gerhardt und Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. 3. série I, 60; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVIII, 96; auch Journ. f. pr. Chem. XXIII, 351. — Perſoz, Compt. rend. XIII, 433; auch Journ. f. pr. Chem. XXV, 59; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIV, 312. — Stenhouſe, Journ. f. pr. Chem. XXVI, 136. — Erdmann u. Marchand, Journ. f. pr. Chem. XXVI, 49. — Deville, Ann. d. Chim. et de Phys. 3. série, Oct. 1841, p. 151; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIV, 304.

3912. Die außerordentliche Wichtigkeit, welche die Handel treibenden Völker ehemals der ausſchließlichen Kultur des Zimmets beilegten, hätte die chemiſchen Forſchungen früher auf dieſe Subſtanz lenken ſollen. Allein unſere Kenntniſſe ſind in Allem, was dieſe koſtbare Rinde betrifft, ſowohl in Beziehung auf ihre Zuſammenſetzung, als auch hinſichtlich der Eigenſchaften der darin enthaltenen aromatiſchen Subſtanz, ſehr beſchränkt.

Im Handel kommen verſchiedene Zimmtſorten und zwei Arten Zimmtöl vor. Dieſe letzteren ſind das Ceylon'ſche und das chineſiſche Zimmtöl, welche beide durch Deſtillation mit Waſſer erhalten werden. Man weiß ferner, daß die Wurzel des Zimmtbaumes Campher oder ein Oel, welches deſſen Geruch beſitzt, liefert; daß in ſeinen Blättern ein flüchtiges Oel von nelkenartigem Geruche vorhanden iſt und daß aus der Frucht ein riechendes Fett erhalten werden kann; endlich hat man ſchon lange beobachtet, daß das Zimmtwaſſer und Zimmtöl Kryſtalle abſetzen, die man als Zimmtſäure erkannt hat.

Das chineſiſche Zimmtöl iſt röthlich braungelb und von unangenehmem, wanzenähnlichem Geruche; ein Pfund oder ½ Kilogr. davon koſtet 36 bis 40 Franken.

Das Ceylon'ſche Zimmtöl, von angenehmem ſüßlichem Geruche, welches uns über den Kanal und mit dem Siegel der oſtindiſchen Compagnie verſehen zukommt, iſt viel geſchätzter als das vorhergehende, indem eine Unze oder 32 Grammen davon 25 bis 30 Franken koſten.

Der hohe Preis dieſer letzteren Sorte ſollte ein Beweis der Reinheit ſeyn, nichts deſto weniger enthält aber dieſes Oel

etwas fremde Materie, wenn der Vergleich, welchen wir mit ſelbſt dargeſtelltem Oel gemacht haben, eine Meinung in dieſer Beziehung aufzuſtellen erlaubt.

Da man auf die Reinheit des käuflichen Oeles nicht rechnen kann, ſo iſt man gezwungen, es zum Zwecke des chemiſchen Studiums durch Deſtillation der Zimmtrinde mit Salzwaſſer ſelbſt zu bereiten. Man erhält aber, ſelbſt im günſtigſten Falle, ſo wenig Oel, daß 1 Gramme davon ſich auf nicht weniger als auf 2 bis 3 Franken berechnet; aus manchen Sorten Zimmtrinde bekommt man ſogar nichts bei der Deſtillation.

Zur Darſtellung des reinen Oeles muß man eine ausgezeichnete Sorte chineſiſchen Zimmets wählen, dieſen zerſtoßen, 12 Stunden lang im Salzwaſſer digeriren laſſen und endlich über freiem Feuer raſch deſtilliren. Man erhält ein milchiges Waſſer, aus welchem ſich das Oel abſetzt. Man kann dieſes für rein anſehen, nachdem es geſammelt und mit Chlorcalcium behandelt worden iſt.

Läßt man es unter Waſſer an der Luft ſtehen, ſo erfüllt ſich das Waſſer nach einiger Zeit mit nadelförmigen oder blätterigen ziemlich großen Kryſtallen von Zimmtſäure.

Das Zimmtöl wird beinahe augenblicklich feſt und bildet ein wahres kryſtalliſirtes Nitrat, wenn man es mit concentrirter Salpeterſäure zuſammenbringt. Dieſe charakteriſtiſche Erſcheinung zeigt ſich aber am käuflichen Oel, ſowohl am chineſiſchen, wie auch am ceylon'ſchen, nur ſehr unvollkommen. Die Kryſtalliſation tritt hier nur bei ſehr niedriger Temperatur und manchmal erſt nach acht bis zehn Stunden ein, und während das reine Oel ſich in eine harte, zerreibliche und farbloſe Maſſe verwandelt, geben die käuflichen Oele ſtets ein butterartiges Produkt, worin die Kryſtalle offenbar mit einer öligen, ſtark gefärbten Subſtanz vermengt ſind.

Das Zimmtöl verbindet ſich mit entwäſſertem ſalzſaurem Gas, allein ſelbſt das reinſte Oel nimmt dabei eine dunkelgrüne Farbe an, welche eine Veränderung andeutet.

Es verbindet ſich leicht mit Ammoniak, und bildet ein kryſtalliſirbares, luftbeſtändiges Produkt.

Sauerſtoffgas wird vom Zimmtöl, beſonders wenn dieſes

waſſerhaltig iſt, raſch abſorbirt, und es bildet ſich auf dieſe Weiſe Zimmtſäure.

Unterwirft man das Zimmtöl in der Wärme der Einwirkung der Salpeterſäure, ſo entwickelt ſich bald ein ſehr ſtarker Geruch nach bitteren Mandeln, und man findet nach beendigter Reaction eine große Menge Benzoeſäure im Rückſtande.

Läßt man Zimmtöl mit Chlorkalklöſung kochen, ſo bildet ſich ebenfalls eine große Menge Benzoeſäure oder vielmehr benzoeſaurer Kalk.

Unter dem Einfluſſe eines Gemenges von Schwefelſäure und doppeltchromſaurem Kali verwandelt es ſich in Eſſigſäure und Benzoeſäure.

Erwärmt man Zimmtöl mit Kalilauge, ſo ſcheint es keine Veränderung zu erleiden. Enthält es ein wenig Zimmtſäure, was beinahe immer der Fall iſt, ſo wird dieſe Säure geſättiget, und man beobachtet außerdem keine andere Erſcheinung.

Erhitzt man aber Zimmtöl mit Kalihydrat, ſo erhält man eine große Menge reines Waſſerſtoffgas, während ſich zimmtſaures Kali bildet; bei verlängerter Einwirkung würde man benzoeſaures Kali bekommen.

Die Einwirkung des Chlors auf dieſes Oel bietet Erſcheinungen von großem Intereſſe dar; es bildet ſich bei der erſten Einwirkung Chlorcinnamyl, läßt man aber die Einwirkung in der Wärme fortdauern, ſo erhält man zuletzt eine ſehr beſtändige, kryſtalliſirte Verbindung, nämlich das Chlorcinnos.

Das Zimmtöl hat folgende Zuſammenſetzung:

C_{36}	1377,3	82,1
H_{16}	100,0	5,9
O_2	200,0	12,0
	1677,3	100,0.

Betrachtet man dieſes Oel als Cinnamylwaſſerſtoff, ſo wäre ſeine rationelle Formel:

$$C_{36}\ H_{14}\ O_2 + H_2.$$

Das käufliche Zimmtöl iſt gewöhnlich mit einem Kohlenwaſſerſtoff vermiſcht, der die Zuſammenſetzung deſſelben ändert. Dieſer Umſtand tritt oft ein, ſelbſt in Oelen, die man durch eine ſehr ſorgfältige Deſtillation erhält; er rührt alſo nicht

von einem Betrug her. Wir wollen hier einige von Mulder gemachte Analyſen ſolcher rohen Oele mittheilen:

	Ceylon'ſches Zimmtöl.	Javaniſches Zimmtöl.	Chineſiſches Zimmtöl.	Oel von Caſſia-Blüthe.	Oel von Caſſia-Rinde.
Kohlenſtoff	81,8	82,2	81,5	82	82
Waſſerſtoff	6,9	7,1	7,1	7	7
Sauerſtoff	11,3	10,7	11,4	11	11
	100,0	100,0	100,0	100	100

Bei der Analyſe eines Oeles aus Ceylon'ſchem Zimmt und dann eines aus kryſtalliſirtem ſalpeterſaurem Zimmtöle durch Waſſer abgeſchiedenen haben wir, Péligot und ich, folgende Zahlen gefunden:

	Ceylon'ſches Zimmtöl.	Oel aus der ſalpeterſauren Verbindung.
Kohlenſtoff	82,0	81,8
Waſſerſtoff	6,2	6,1
Sauerſtoff	11,8	12,1
	100,0	100,0.

Wir wollen noch bemerken, daß Frémy im Cinnamein, welches er aus dem Perubalſam erhalten, einen kryſtalliſirten Körper aufgelöst gefunden hat, der genau die Zuſammenſetzung des Cinnamylwaſſerſtoffs beſitzen ſoll und der ſich durch Kali unter Waſſerſtoffentwicklung in Zimmtſäure und durch Chlor in Chlorcinnamyl verwandelt.

Wirkung des Chlors auf das Zimmtöl.

3913. Unterwirft man das Zimmtöl der Einwirkung des Chlors, ſo beobachtet man im Anfang und wenn man in der Kälte arbeitet, daß es ſich ſtark erwärmt und bräunt, während ſich Chlorwaſſerſtoffſäure entwickelt. Es verdickt ſich bald und die Einwirkung hört auf; erwärmt man es aber gelinde, ſo findet wieder Entwicklung von Salzſäure ſtatt. Hat man die Temperatur allmählig erhöht, ſo deſtillirt das Oel langſam im Chlorgas; es geht ſehr dünnflüſſig und anfangs wenig gefärbt, ſpäter gelb über; zuletzt bleibt ein ziemlich beträchtlicher ſchwarzer Rückſtand.

Man kann dann das Deſtillat von neuem mit Chlor be-

handeln, kochen laſſen und mehrmals ganz deſtilliren, ohne daß ein Rückſtand bleibt.

Wiederholt man dieſe Operation 4 bis 5 mal, ſo erhält man ein in langen Nadeln kryſtalliſirbares, ganz flüchtiges Produkt, welches in der Vorlage zu einer Maſſe erſtarrt. Man braucht es nur zwiſchen Fließpapier zu preſſen, um es rein zu bekommen. Es iſt dieß das Chlorcinnos, Chlorocinnose.

Wird das Chlorcinnos in kochendem Alkohol aufgelöst, ſo kryſtalliſirt es daraus beim Erkalten in ſchönen weißen Nadeln. Es ſchmilzt in gelinder Wärme und ſublimirt unverändert. Concentrirte kochende Schwefelſäure greift es nicht an; in einem Strom von trocknem Ammoniakgas kann es unzerſetzt verflüchtiget werden. Es beſteht aus:

C_{36}	1377,3	40,5
H_8	50,0	1,5
Ch_8	1770,5	52,1
O_2	200,0	5,9
	3397,8	100,0.

In den erſten Augenblicken der Einwirkung des Chlors auf das Zimmtöl entſteht eine Subſtanz, welche wir ungeachtet aller Bemühungen von den ſie begleitenden zufälligen Produkten nicht trennen konnten. Dieſe iſt das dem Chlorbenzoyl entſprechende Chlorcinnamyl.

Dieſes Produkt ſcheint in dem mit Chlor behandelten Oel bei einer gewiſſen Epoche in reichlicher Menge vorhanden zu ſeyn und ertheilt ihm die Eigenſchaft, mit Kali ein kryſtalliſirbares Salz zu bilden, welches die Flüſſigkeit erſtarren macht, wenn die Kalilauge concentrirt iſt. Dieſe Eigenſchaft verſchwindet in dem Maaße, als die Einwirkung des Chlors fortdauert, und findet ſich im Chlorcinnos durchaus nicht wieder.

Die Subſtanz, welche ſich am beſten mit Kali verbindet, iſt eine ganz farbloſe Flüſſigkeit, die zuerſt überdeſtillirt, wenn durch die Einwirkung des Chlors und der Wärme das Zimmtöl zu deſtilliren anfängt. Durch Schwefelſäure wird ſie nicht angegriffen. Kaum ſind aber einige Tropfen von dieſer Flüſſigkeit übergegangen, ſo folgt ſchon ein gelbliches Oel darauf,

welches noch, obwohl minder gut, auf Kali wirkt und immer einen ölartigen, chlorhaltigen Rückſtand hinterläßt, deſſen Zuſammenſetzung jener des Chlorcinnos ſehr nahe ſteht.

3914. Salpeterſaures Zimmtöl. Bringt man concentrirte Salpeterſäure mit reinem Zimmtöl durch Umſchütteln in Berührung, ſo verbinden ſie ſich ſchnell, das Oel kryſtalliſirt und geſteht zu einer aus gelblichen Blättchen beſtehenden Maſſe, die man zwiſchen Fließpapier trocknen kann. Waſſer zerlegt dieſe Verbindung und ſetzt das Oel wieder in Freiheit. Sie zerſetzt ſich auch freiwillig; es entwickelt ſich ſalpetrigſaures Gas, und die Subſtanz wird flüſſig und bekommt den Geruch nach bitteren Mandeln. Die Analyſe der friſch bereiteten Verbindung liefert folgendes Reſultat:

C_{36}	55,8
H_{18}	4,5
Az_2	7,2
O_8	32,5
	100,0.

Dieſe Zahlen ſtimmen mit folgender Formel überein:

$$C_{36}\,H_{16}\,O_2,\ Az_2\,O_5,\ H_2O.$$

Man kann dieſe ſalpeterſaure Verbindung mit käuflichem Zimmtöl, ſowohl ceylon'ſchem als auch chineſiſchem darſtellen, welche beide ſich ungefähr auf dieſelbe Weiſe verhalten. Das eine wie das andere kryſtalliſirt unter Einfluß der Salpeterſäure erſt nach einigen Stunden, und erſtarrt nie, wie das reine Oel, zu einer Maſſe.

Dieſer Urſache wegen können die käuflichen Oele ſogar zur Bereitung ſchöner Kryſtalle der ſalpeterſauren Verbindung gebraucht werden. Um dieſe zu erhalten, braucht man die Salpeterſäure und chineſiſches Zimmtöl nur in eine etwas flache Schale zu gießen; nach 2 bis 3 Stunden, beſonders wenn die Temperatur niedrig iſt, ſieht man lange, durchſichtige, ſchiefe Prismen mit rhomboïdaler Baſis entſtehen, welche oft 2 bis 3 Zoll lang ſind. Dieſe von der Mutterlauge befreiten Kryſtalle können ſich einige Stunden lang erhalten; allein die geringſte Erwärmung, die Feuchtigkeit der Luft, die Berührung mit Fließpapier zerſtören ſie bald; im Moment der Zerſetzung erwärmt ſich die Maſſe und entwickelt häufig den Geruch nach

bitteren Mandeln, wodurch die Bildung von Benzoylwaſſerſtoff angezeigt wird.

Behandelt man die Kryſtalle mit Waſſer, ſo ſcheidet ſich daraus reines Zimmtöl ab, denn mit Salpeterſäure kryſtalliſirt es augenblicklich und geſteht zu einer Maſſe.

Salzſaures Zimmtöl. Kommt Zimmtöl mit ſalzſaurem Gas in Berührung, ſo abſorbirt es viel davon und nimmt zu gleicher Zeit, als es ſich verdickt, eine grüne Farbe an; läßt man das Oel ſich mit Salzſäure ſättigen, ſo bekommt man zuletzt eine Verbindung, die eine beſtimmte Zuſammenſetzung zu haben ſcheint, welche durch folgende Formel ausgedrückt wird:

$$C_{36}\ H_{16}\ O_2,\ Ch_2\ H_2.$$

Ammoniak und Zimmtöl. Das Zimmtöl bildet mit flüſſigem Ammoniak eine zähe, halbflüſſige Maſſe; Ammoniakgas aber verwandelt dieſes Oel in eine feſte, trockene und pulveriſirbare Verbindung. Dieſe Subſtanz verändert ſich nicht an der Luft, wird aber durch Waſſer zerſetzt. Sie iſt löslich in Alkohol und Aether, und kryſtalliſirt beim Verdampfen dieſer Löſungsmittel in ſeidenartigen Büſcheln. Laurent hat dieſes Produkt wegen ſeiner Analogie mit dem Benzhydramid Cinnhydramid genannt.

Zimmtſäure. Acide cinnamique.

3915. Wir haben dieſen Namen der Subſtanz gegeben, die ſchon von mehreren Chemikern in altem Zimmtöl beobachtet worden iſt. Sie erſcheint darin in großen gelblichen Kryſtallen, welche von einigen mit Benzoeſäure, von anderen mit Bernſteinſäure verwechſelt worden ſind. Frémy hat ihre Gegenwart im Tolubalſam und im flüſſigen Perubalſam dargethan. *)

Dieſe Säure erſcheint im rohen Zuſtande als voluminöſe gelbliche Prismen, die ſich in kochendem Waſſer auflöſen, woraus

*) Herr Apotheker E. Simon in Berlin hat die Zimmtſäure auch im flüſſigen Storax gefunden. D. Ueberſ.

ſich beim Erkalten die Säure in vollkommen farbloſen perlmutterartigen Blättchen abſcheidet. *) Da ſie ſelbſt in der Hitze nur ſehr wenig auflöslich iſt, ſo muß man das rohe Produkt mit neuen Quantitäten kochenden Waſſers ausziehen, ſo lange als ſich beim Erkalten noch ein kryſtalliniſcher Abſatz bildet; in der Kälte iſt die Säure ſo wenig löslich, daß man bei dieſer Behandlung, welche eine Trennung des immer dabei befindlichen Oeles bezweckt, das dann auf dem Filter zurückbleibt, beinahe nichts verliert. Die Zimmtſäure enthält:

C_{36}	1377,3	73,4
H_{16}	100,0	5,3
O_4	400,0	21,3
	1877,3	100,0.

Im waſſerfreien Zuſtande beſteht ſie aus:

C_{36}	1377,3	78,0
H_{14}	87,5	4,9
O_3	300,0	17,1
	1764,8	100,0.

Vergleicht man die Formel des Zimmtöles $C_{36}\ H_{16}\ O_2$ mit jener der waſſerhaltigen Zimmtſäure $C_{36}\ H_{16}\ O_4$, ſo ſieht man ſogleich, daß ſich dieſe Säure durch einfache Oxydation bildet.

Die Zimmtſäure iſt farblos; ſie ſchmilzt bei 120°, und kocht bei 293° unter einem Druck von 0,755. Sie deſtillirt vollkommen, ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen; wird ſie langſam erhitzt, ſo ſublimirt ſich ſie in glänzenden Blättchen, welche jenen ſehr gleichen, die die Benzoeſäure unter gleichen Umſtänden liefert. Ihr Dampf riecht, wie der der letzteren Säure, ſtechend und reizt zum Huſten. Wenn ſie ſich durch langſame Oxydation, wie z. B. in altem Zimmtwaſſer, gebildet hat, ſo ſtellt ſie große prismatiſche Kryſtalle dar.

In kaltem Waſſer iſt ſie ſehr wenig auflöslich; leichter löst ſie ſich in heißem Waſſer; die Auflöſung erſtarrt beim Er-

---

*) Die Grundform der Zimmtſäurekryſtalle iſt nach Wackenroder ein ſchiefes rectanguläres Prisma. Die Prismen ſind wegen Abſtumpfung der beiden rechtwinkligen, gleichnamigen Grundkanten zugeſchärft. D. Ueberſ.

kalten zu einer gallertartigen, kryſtalliniſchen Maſſe von perlmutterartigem Anſehen.

Alkohol löst ſie leicht auf. Man erhält ſie beim langſamen Abdampfen der alkoholiſchen Auflöſung in voluminöſen Kryſtallen. Mit den Alkalien und Metalloxyden bildet ſie auflösliche kryſtalliſirbare Salze, welche im Allgemeinen viele Aehnlichkeit mit den benzoëſauren Salzen haben.

Bei der Behandlung mit Salpeterſäure wird ſie zerſetzt; es bildet ſich unter Entwicklung rother Dämpfe Bittermandelöl und zuletzt Benzoëſäure.

Chlorkalk verwandelt ſie ebenfalls in benzoëſauren Kalk.

Läßt man ganz reine Zimmtſäure mit Bleihyperoxyd kochen, ſo wird dieſes bald entfärbt, und man erhält, wenn die Operation beendigt iſt, ein weißes, wenig lösliches Salz, welches beim Zerſetzen mit einer Säure reine Benzoëſäure liefert.

Deſtillirt man ein Gemenge von Zimmtſäure, Schwefelſäure und doppeltchromſaurem Kali, ſo erhält man Bittermandelöl und Benzoëſäure.

Wird kryſtalliſirte Zimmtſäure mit überſchüſſigem waſſerfreien Baryt deſtillirt, ſo zerſetzt ſie ſich und bildet einen mit dem Benzin iſomeriſchen Kohlenwaſſerſtoff, der aber davon durch die Geſammtheit ſeiner Eigenſchaften verſchieden iſt.

Trägt man in concentrirte Salpeterſäure Zimmtſäure in kleinen Portionen ein, indem man eine Temperaturerhöhung vermeidet, ſo bildet ſich eine der Benzoeſalpeterſäure analoge Säure, die Zimmtſalpeterſäure.

Dieſe charakteriſtiſchen Verſchiedenheiten, wie auch der Schmelz- und Kochpunkt laſſen die Zimmtſäure von der Benzoëſäure, womit ſie ſo viele Aehnlichkeit hat, unterſcheiden.

Anderſeits aber ſtellen ſie eine wahre Analogie zwiſchen der Zimmtſäure und der Formobenzoylſäure her.

Die ſo eben angeführten Thatſachen laſſen ſich auf verſchiedene Weiſe ausdrücken. Stellt man dieſe Reihe von Körpern jener aus dem Benzoëradikal entwickelten an die Seite, ſo hätte man folgende Formeln:

Cinnamyl . . . . . $C_{36} H_{14} O_2$ (unbekanntes Radikal).
Cinnamylwaſſerſtoff . $C_{36} H_{14} O_2 + H_2$.

Waſſerfreie Zimmtſäure $C_{36}H_{14}O_2 + O$
Chlorcinnamyl . . . $C_{36}H_{14}O_2 + Ch_2$, ꝛc.

Der Cinnamylwaſſerſtoff könnte außerdem gegen die Säuren dieſelbe Rolle ſpielen, wie das Ammoniak, und gegen die Baſen die nämliche Rolle, wie eine Waſſerſtoffſäure, was keiner Analogie widerſpricht.

Es iſt wohl zu bemerken, daß man dieſe Reihe von Verbindungen auf eine ähnliche Weiſe betrachten könnte, wie die von mir für die Benzoylverbindungen vorgeſchlagene.

Es iſt endlich nicht ohne Intereſſe hier anzugeben, daß die Zimmtſäure auch wie die Benzoëſäure als aus Kohlenſäure und einem mit dem Benzin iſomeren Kohlenwaſſerſtoff beſtehend betrachtet werden könnte.

Zimmtſäureäther. Leitet man entwäſſertes ſalzſaures Gas in eine alkoholiſche Auflöſung der Zimmtſäure, bis nichts mehr davon abſorbirt wird, ſo erhält man in der Retorte Zimmtſäureäther, der auf Zuſatz einer gewiſſen Menge Waſſers in öligen Tropfen präcipitirt wird. Durch Schütteln dieſes rohen Produktes mit einer Auflöſung von kohlenſaurem Natron, mehrmaliges Waſchen mit reinem Waſſer, Entwäſſern durch Chlorcalcium und Deſtillation über Bleiglätte erhält man dieſen Aether vollkommen rein.

Der auf dieſe Weiſe gereinigte Aether iſt farblos, ſehr flüſſig und beſitzt einen aromatiſchen Geruch; er iſt ſchwerer als Waſſer, kocht gegen 215° und hat viele Analogie mit dem Benzoëſäureäther. Dieſe Verbindung ſcheint auch zu entſtehen, wenn man eine alkoholiſche Auflöſung von flüſſigem Perubalſam mit Aetzkali deſtillirt. Sie beſteht aus:

C_{44}	1650	75,00
H_{24}	150	6,82
O_4	400	18,18
	2200	100,00.

Man kann daraus die Formel ableiten:

$$C_{36}H_{14}O_3, C_8H_{10}O.$$

Cinnamen. Cinnamène.

3916. Das Cinnamen iſt eine farbloſe flüchtige Flüſſigkeit, die entſteht, wenn man ein inniges Gemeng von 1 Theil Zimmt-

ſäure und 4 Theilen Baryt der Deſtillation unterwirft. Bei gelindem Erhitzen ſchwärzt ſich der Rückſtand wenig, und außer dieſer Flüſſigkeit bildet ſich nur Kohlenſäure, welche mit dem Baryt verbunden bleibt. *) Dieſes Produkt beſteht aus:

Kohlenſtoff.	92,30
Waſſerſtoff	7,70
	100,00

Dieſe Zuſammenſetzung wird durch das ſpecifiſche Gewicht des Cinnamendampfes beſtätiget, welches = 3,55 gefunden worden iſt:

Die Formel $C_{32}\ H_{16}$ giebt:

C_{32}	13,184
H_{16}	1,101
	14,285

$$\frac{14,285}{4} = 3,57.$$

Das Cinnamen beſitzt einen dem des Benzens ſehr ähnlichen Geruch; es verändert ſich nicht an der Luft und ſiedet bei 140°. Kali hat keine Wirkung darauf; rauchende Schwefelſäure ſcheint damit eine der Weinſäure ähnliche Säure zu bilden.

Chlor und Brom verbinden ſich mit dem Cinnamen. Letzteres Agens bildet damit eine kryſtalliſirbare, in Waſſer unauflösliche, in Alkohol und Aether auflösliche Verbindung, welche man Bromcinnamen genannt hat. **) Dieſes kryſtalliſirt in farbloſen Nadeln, die man leicht erhält, wenn man einen Ueberſchuß von Brom mit Cinnamen zuſammenbringt. Sie werden zwiſchen Fließpapier gepreßt und in Aether umkryſtalliſirt. Das Bromcinnamen beſteht aus:

---

*) Das Cinnamen iſt auf oben angegebene Weiſe von Gerhardt und Cahours erhalten worden. Dieſelbe Subſtanz iſt ſchon früher durch Deſtillation eines Gemenges von Zimmtſäure und Kalk von Marchand und Herzog dargeſtellt und von erſterem Cinnamomin, von letzterem Cinnamol genannt worden. D. Ueberſ.

**) Auch die Verbindung mit Chlor, welche entſteht, wenn man Chlorgas in Cinnamen leitet und dieſes dem Sonnenlichte ausſetzt, iſt nach Herzogs Verſuchen kryſtalliſirbar und in Alkohol und Aether leicht löslich, aber unlöslich in Waſſer. Sie iſt noch nicht analyſirt worden.

Durch Einwirkung von concentrirter Salpeterſäure auf Cinnamen ſcheint ſich nach den Angaben von Herzog eine dem Nitrobenzid analoge Verbindung zu bilden.

D Ueberſ.

C_{32}	1200,0	36,84
H_{16}	100,0	3,07
Br_4	1956,0	60,09
	3256,0	100,00.

Zimmtſalpeterſäure. Acide nitro-cinnamique.

3917. Man erhält dieſe Säure nach Mitſcherlich, wenn man in concentrirte Salpeterſäure pulveriſirte Zimmtſäure in kleinen Portionen einträgt. Man muß die Salpeterſäure zuvor durch Kochen von der Unterſalpeterſäure, die ſie enthalten könnte, befreien und ſie dann erkalten laſſen. Wendet man nur wenig Zimmtſäure an, ſo ſieht man, wie dieſe ſich zuerſt vollſtändig auflöst: nach einigen Augenblicken erwärmt ſich die Flüſſigkeit, und es ſcheidet ſich die Zimmtſalpeterſäure aus; die Wärmeentwicklung dauert ſo lange fort, als ſich dieſe Säure bildet.

Nimmt man auf 8 Theile Salpeterſäure einen Theil Zimmtſäure, ſo ſteigt die Temperatur des Gemenges um 40°; allein man bemerkt bei dieſer Reaction durchaus keine Zerſetzung der Salpeterſäure. Die ausgeſchiedene Zimmtſalpeterſäure bildet ein ſolches Haufwerk von Kryſtallen, daß ſie den flüſſigen Theil wie ein Schwamm einſaugt. Da die Zimmtſalpeterſäure in Waſſer faſt ganz unlöslich iſt, ſo gießt man auf die Maſſe Waſſer, um alle Salpeterſäure zu entfernen, worauf man ſie in kochendem Alkohol löst. Beim Erkalten der Flüſſigkeit ſcheidet ſich die Zimmtſalpeterſäure beinahe vollſtändig aus. Man reiniget ſie durch Waſchen mit kaltem Alkohol.

Die Zimmtſalpeterſäure iſt in reinem Zuſtande weiß, mit einem ſchwachen Stich ins Gelbe; die Kryſtalle ſind ſo klein, daß man ihre Form nicht beſtimmen kann. Sie ſchmilzt ungefähr bei 270° und erſtarrt beim Erkalten zu einer kryſtalliniſchen Maſſe. Bei höherer Temperatur kocht ſie und zerſetzt ſich.

In kaltem Waſſer iſt ſie faſt ganz unlöslich, in kochendem nur ſehr wenig. Durch ihre geringe Löslichkeit kann man ſie leicht von mehreren ihr nahe ſtehenden Säuren trennen; ſie iſt bei 20° erſt in 327 Theilen Alkohol löslich, während Zimmtſäure davon nur 1, 2, Benzoëſäure 1,96 und Benzoëſalpeter-

ſäure weniger als gleiche Theile zur Auflöſung nöthig hat. Die Zimmtſalpeterſäure löst ſich in geringer Menge in kochender Salzſäure, ohne davon verändert zu werden.

Die Zimmtſalpeterſäure verhält ſich gegen die Baſen wie eine ſchwache Säure; ſie treibt die Kohlenſäure aus. Ihre alkaliſchen Salze reagiren neutral und löſen ſich leicht auf, die übrigen zimmtſalpeterſauren Verbindungen ſind ſchwer- oder unlöslich. Die Zimmtſalpeterſäure beſteht aus:

C_{36}	1377,3	56,40
H_{14}	87,5	3,58
Az_2	177,0	7,25
O_8	800,0	32,77
	2441,8	100,00.

Zimmtſalpeterſaure Salze. Die alkaliſchen Salze erhält man durch Sättigen der Baſis mit der Säure; die übrigen nach der Methode der doppelten Zerſetzung.

Das zimmtſalpeterſaure Kali und zimmtſalpeterſaure Natron können durch Abdampfen der Löſung in warzenförmigen Kryſtallgruppen erhalten werden.

Das Ammoniakſalz zerſetzt ſich beim Concentriren; das Ammoniak entweicht, während ſich die Säure in undeutlichen Kryſtallen ausſcheidet.

Setzt man zu einer verdünnten Löſung eines Magneſiaſalzes ein zimmtſalpeterſaures Alkali, ſo ſcheidet ſich nicht ſogleich zimmtſalpeterſaure Magneſia aus, allein nach einiger Zeit bilden ſich warzenförmige Kryſtallgruppen.

Die übrigen zimmtſalpeterſauren Salze bilden pulverförmige Niederſchläge; das Silberſalz iſt in Waſſer ſehr wenig löslich.

Die zimmtſalpeterſauren Salze verpuffen, wenn ſie erhitzt werden, beſonders das Kali- und Natronſalz. Erhitzt man das Silberſalz vorſichtig, ſo zerſetzt es ſich augenblicklich und ſo vollſtändig, daß man kein Silber verliert.

Zimmtſalpeterſäure-Aether. Kocht man Zimmtſalpeterſäure mit 20 Theilen Alkohol, zu dem man etwas Schwefelſäure hinzugeſetzt hat, einige Stunden lang, ſo löst ſich die Säure vollſtändig auf. Beim Erkalten der Flüſſigkeit ſcheidet ſich der Zimmtſalpeterſäure-Aether in prismatiſchen Kryſtallen aus, deren Form nicht beſtimmbar iſt. Durch Auflöſen in

Alkohol, welchen man mit etwas Ammoniak verſetzt, wodurch der Aether nicht zerſetzt wird, und Kryſtalliſiren aus demſelben, erhält man den Aether rein. Wird er mit verdünnter Kalilauge gekocht, ſo erhält man daraus zimmtſalpeterſaures Kali und Alkohol. Dieſer Aether ſchmilzt bei 136° und kocht bei ungefähr 300°, wobei er aber zerſetzt wird. Er beſteht aus:

C_{44}	1530,0	60,14
H_{22}	137,5	4,91
Az_2	177,0	6,33
O_8	800,0	28,62
	2644,5	100,00.

Obige Formel läßt ſich zerlegen in $C_{36}H_{12}O_3$, $C_8H_{10}O$. Az_2O_4

Zimmtſchwefelſäure.

(Zuſatz.)

Zur Darſtellung dieſer Säure nimmt man nach Herzogs Angabe auf 1 Theil Zimmtſäure 8 bis 12 Theile rauchende Schwefelſäure; die Auflöſung erfolgt unter ſchwacher Wärmeentwicklung ohne Auftreten von ſchwefliger Säure.

Nach dem Verdünnen mit Waſſer digerirt man die Flüſſigkeit ſo lange mit kohlenſaurem Baryt, bis eine abfiltrirte Probe nicht mehr durch Chlorbaryum gefällt wird. Um die Zimmtſchwefelſäure abzuſcheiden, verſetzt man das Filtrat vorſichtig mit Schwefelſäure, bis keine Trübung mehr entſteht; da es aber auf dieſe Weiſe nicht leicht iſt, einen kleinen Ueberſchuß, entweder von der Säure oder dem Barytſalze, zu vermeiden, ſo iſt es zweckmäßiger, letzteres mit baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd zu verſetzen und den Niederſchlag, in Waſſer vertheilt, mit Schwefelwaſſerſtoffgas zu behandeln.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte farbloſe Flüſſigkeit wird anfangs im Waſſerbade und zuletzt im luftleeren Raume verdunſtet, wobei die Säure als amorphe, ſchwach gelblich gefärbte Maſſe zurückbleibt.

Die auf dieſe Weiſe erhaltene Zimmtſchwefelſäure verliert bei 100° nichts mehr von ihrem Gewicht; ſie zieht an der Luft ein wenig Feuchtigkeit an, löst ſich in Waſſer und Alkohol leicht auf; die Auflöſung reagirt ſauer und ſchmeckt ſchwach ſäuerlich. Aus der alkoholiſchen Auflöſung kryſtalliſirt ſie beim freiwilligen Verdunſten in ziemlich langen Prismen,

welche feucht werden, ohne zu zerſließen, im luftleeren Raume aber und an der Luft bei 25° das Kryſtallwaſſer, welches 6 Atome zu betragen ſcheint, verlieren, indem ſie weiß werden. In einer Glasröhre erhitzt, ſchmilzt die bei 100° getrocknete Säure, giebt dann Waſſer ab, ohne ſich zu verflüchtigen, und verkohlt unter Verbreitung aromatiſch riechender Dämpfe.

Die Zimmtſchwefelſäure beſteht aus:

36 At. Kohlenſtoff	1375,83	47,80
16 At. Waſſerſtoff	99,83	3,47
4 At. Sauerſtoff	400,00	13,90
2 At. Schwefelſäure . . .	1002,33	34,83
	2877,99	100,00.

Die Zimmtſchwefelſäure ſcheint, analog der Benzoëſchwefelſäure, auf die Art zu entſtehen, daß bei der Einwirkung der Schwefelſäure aus der Zimmtſäure ſelbſt die Beſtandtheile von 1 Aeq. Waſſer austreten und mit dem ſchon vorhandenen Hydratwaſſer das Zimmtſchwefelſäurehydrat bilden:

$$C_{36}H_{14}O_3, H_2O + 2SO_3 = C_{36}H_{12}O_2 + 2SO_3 + 2H_2O.$$

Durch die Einwirkung der concentrirten Salpeterſäure auf Zimmtſchwefelſäure in der Wärme ſcheint eine eigenthümliche Verbindung ſich zu bilden, die aber noch nicht näher unterſucht worden iſt.

Kocht man Zimmtſchwefelſäure mit Alkohol und Salzſäure, ſo ſcheint ein dem Zimmtſalpeterſäureäther analoger kryſtalliſirbarer Zimmtſchwefelſäureäther zu entſtehen, der aber ebenfalls noch nicht gehörig unterſucht worden iſt.

Die reine Zimmtſchwefelſäure fällt nur die Auflöſungen des baſiſchen eſſigſauren Bleioxyds, des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls und nach längerer Zeit die des Chlorbaryums; die meiſten zimmtſchwefelſauren Salze ſind daher löslich.

Dieſe Säure iſt eine zweibaſiſche; in den Neutralſalzen ſind 2 Aeq. Baſis und in den ſauren 1 Aeq. Baſis und 1 Aeq. Waſſer enthalten, welches letztere bei 100° nicht ausgetrieben werden kann.

Die Verbindungen mit den Alkalien und Erden geben beim Erhitzen ſchwefelſaures und ſchweflichtſaures Salz und nach dem Glühen einen Rückſtand, der beim Uebergießen mit Säuren Schwefelwaſſerſtoff entwickelt. Die Verbindungen mit den eigentlichen Metalloxyden geben beim Glühen auch Schwefelmetalle.

Kali bildet mit der Zimmtſchwefelſäure ein neutrales und ein ſaures Salz. Das neutrale Salz erhält man entweder durch Neutraliſation der Säure, oder durch Zerſetzung des zimmtſchwefelſauren Baryts mit ſchwe-

felſaurem Kali. Dieſes Salz kryſtalliſirt nicht, ſondern bildet eine amorphe Maſſe, welche Feuchtigkeit anzieht, ohne zu zerfließen. Setzt man zu ſeiner wäſſerigen Auflöſung Salzſäure und verdunſtet gelinde, ſo kryſtalliſirt das ſaure Salz in freien zuſammengehäuften Nadeln heraus. In Alkohol ſind beide Salze ſehr ſchwer löslich Das neutrale Salz beſteht aus:

$$C_{36}\ H_{12}\ O_2,\ 2\,SO_3 + 2\,KIO + aq.$$

Der neutrale zimmtſchwefelſ. Baryt entſteht durch Sättigung der Auflöſung der Zimmtſäure in Schwefelſäure mit kohlenſ Baryt. Er ſcheidet ſich beim langſamen Verdampfen ſeiner Auflöſung als kryſtalliniſche Kruſten ab, welche keine Feuchtigkeit anziehen, in Waſſer faſt unlöslich ſind und bei 100° alles Kryſtallwaſſer verlieren. Dieſes Salz enthält:

$$C_{36}\ H_{12}\ O_2,\ 2\,SO_3 + 2\,BaO + 2\,aq.$$

Der ſaure zimmtſchwefelſaure Baryt bildet ſich, wenn man zur Auflöſung des neutralen Salzes Salpeterſäure ſetzt und die Flüſſigkeit abdampft, wobei er ſich in ſchönen feinen Kryſtallnadeln niederſchlägt. Er iſt luftbeſtändig, ſchwerlöslich in Waſſer und Alkohol, verliert bei 100° den Glanz und giebt 2 Atome Kryſtallwaſſer ab. Beim Glühen hinterläßt er nur ſchwefelſauren Baryt. Uebergießt man die Kryſtalle mit verdünntem Ammoniak, ſo löſen ſie ſich leicht auf und aus der Flüſſigkeit kryſtalliſirt ein Doppelſalz in zuſammengehäuften Prismen, welches an der Luft Waſſer und Ammoniak verliert. Das ſaure Barytſalz beſteht aus:

$$C_{36}\ H_{12}\ O_2,\ 2\,SO_3 + BaO,\ H_2O + 2\,aq.$$

Das zimmtſchwefelſaure Silberoxyd bereitet man am zweckmäßigſten aus der Auflöſung des neutralen Barytſalzes mit ſchwefelſaurem Silberoxyd Man dampft die filtrirte Flüſſigkeit im Waſſerbade ein und bringt ſie zuletzt unter die Luftpumpe, wo ſie allmählig zu einer etwas grauen, glänzenden, ſpröden Kruſte eintrocknet. Das trockne Salz löst ſich leicht wieder in heißem Waſſer, in Salpeterſäure und Ammoniak auf. Es beſteht aus:

$$C_{36}\ H_{12}\ O_2,\ 2\,SO_3 + 2\,Ag\,O.$$

Cinnameïn. Cinnaméine.

3918. Frémy hat im Perubalſam eine ölartige Subſtanz entdeckt, welche ſich unter Einfluß von Aetzkali in der Kälte in Zimmtſäure und in einen andern öligen Körper, den er Peruvin genannt hat, verwandelt In der Wärme verwan-

delt ſich das Cinnameïn auch in Zimmtſäure; allein hierbei entwickelt ſich Waſſerſtoffgas, und man erhält wenig Peruvin.

Das Cinnameïn iſt flüſſig, ſchwach gefärbt, geruchlos, von ſcharfem Geſchmack, kaum löslich in Waſſer, leicht löslich in Alkohol, Aether und Oelen. Auf Papier bringt es einen Fettfleck hervor und läßt ſich ohne Zerſetzung nicht verflüchtigen.

Chlor verwandelt das Cinnameïn in Chlorbenzoyl. Durch Salpeterſäure wird es in Benzoylwaſſerſtoff umgeändert; dieſelbe Veränderung erleidet es durch Bleihyperoxyd. Durch Schwefelſäure wird es verharzt.

Das Cinnameïn enthält:

C_{36}	1350,0	76,6
H_{18}	112,5	6,4
O_{3}	300,0	17,0
	1762,5	100,0.

Peruvin. Péruvine.

3919. Es bildet ſich bei der Einwirkung von Aetzkali auf Cinnameïn in der Kälte. Es iſt ölartig, flüchtig, leichter als Waſſer, welches davon ein wenig auflöst, ſehr löslich in Alkohol und Aether und von angenehmem Geruche. Salpeterſäure verwandelt es in Benzoylwaſſerſtoff. Es beſteht aus:

C_{36}	1350,0	78,8
H_{26}	162,5	9,5
O_{2}	200,0	11,7
	1712,5	100,0.

Wir haben für das Cinnameïn und Peruvin ſolche Formeln berechnet, daß ſie mit dem Cinnamylwaſſerſtoff verglichen werden können; indeſſen ſind wir weit davon entfernt, ſie für reine Produkte zu halten, indem alles dafür ſpricht, daß ſie Gemenge ſeyen.

Ihre Bereitung wird daher beſſer bei der Geſchichte der Balſame mitgetheilt werden können.

Coumarin. Coumarine.
(Tonkacampher. Melilotencampher.)

A. Vogel, Gilb. Ann. LXIV, 161. — Guibourt, pharmaceut. Waarenkunde II, 175. — Boullay und Boutron-Chalard, Journ.

de Pharm. XI, 480; auch Buchners Repert. XXIII, 225. — Trautwein, Buchners Repertorium XXIV, 98. — Buchner, Repertorium f. d. Pharm. XXIV, 126. — Fontana, Gazz. eclett. 1833. No. 13 p. 196. — Guillemette, Journ. de Pharm. XXI, 172; auch Ann. d. Pharm. XIV, 324. — Delalande, Ann. de Chim. et de Phys. 3 série, VI, 343; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XLV, 332; auch Journ. f. pr. Chem. XXVIII, 257.

3920. Das Coumarin iſt ein unmittelbarer Pflanzenſtoff, der ſich gewöhnlich in einzelnen Kryſtallen von vollkommener Reinheit in den Tonkabohnen findet. Man braucht nur die Samenlappen auseinander zu nehmen, um eine gewiſſe Zahl ſolcher Kryſtalle zu beobachten. Das Coumarin kommt auch in geringer Menge in den Blüthen von Melilotus officinalis vor, worin man es aber nur durch die Analyſe erkennen kann. *)

Um das Coumarin darzuſtellen, reicht es hin, die Tonkabohnen in kleine Stücke zu zerſchneiden und mit kaltem Alkohol von 36° auszuziehen; die Flüſſigkeit wird bis zur Syrupsconſistenz eingedampft und zum Erkalten hingeſtellt. Das Coumarin kryſtalliſirt in kleinen gelblichen Prismen heraus, die man durch eine neue Kryſtalliſation reiniget.

Das auf dieſe Weiſe erhaltene Coumarin iſt weiß, ſchmilzt bei 50° und kocht bei 270° ohne merkliche Veränderung. Es beſitzt einen ſehr angenehmen aromatiſchen Geruch und einen brennenden, dem der ätheriſchen Oele ähnlichen Geſchmack. Sein Dampf wirkt ſehr energiſch auf das Gehirn. Seine Kryſtalle ſind hart und knirſchen zwiſchen den Zähnen. In kaltem Waſſer iſt es kaum auflöslich; kochendes Waſſer löst ziemlich viel davon auf; beim Erkalten ſcheidet es ſich daraus als außerordentlich feine, glänzend weiße Nadeln ab.

Es löst ſich, ſelbſt in der Siedhitze, ohne Veränderung in verdünnten Säuren auf. Von concentrirter Schwefelſäure wird es ſogleich verkohlt, von concentirter Salzſäure aber weder in

*) Manchmal jedoch ſind die Blüthen des Steinklees auch mit kleinen Kryſtällchen von Coumarin bedeckt.

Kosmann hat jüngſt das Coumarin auch im Waldmeiſter (Asperula odorata) nachgewieſen (Journ. de Pharm. et de Chim. 3. série. Mai 1844; auch Journ. f. pr. Chem. XXXIII, 55). D. Uebers.

der Kälte noch in der Wärme verändert. Rauchende Salpeterſäure verwandelt es in Nitrocoumarin; von käuflicher Salpeterſäure wird es beim längeren Kochen vollſtändig in Kohlenſtickſtoffſäure umgeändert.

Waſſerfreies und wäſſeriges Ammoniak iſt ohne Einwirkung darauf.

Bringt man das Coumarin bei gelinder Wärme mit Kalilauge zuſammen, ſo löst es ſich ſchnell auf, färbt die Flüſſigkeit gelb, verliert ſeinen Geruch und ſcheint eine wirkliche Verbindung zu bilden, aus der es durch Säuren unverändert präcipitirt wird. Iſt die Kalilauge concentrirt und erhitzt man ſie zum Sieden, ſo zerſetzt dabei das Coumarin das Waſſer, indem es ein Aequivalent Sauerſtoff aufnimmt, Waſſerſtoff in Freiheit ſetzt und ſich in Coumarinſäure verwandelt.

Von ſchmelzendem Aetzkali wird es noch weiter verändert; es entwickelt ſich zuerſt, wie im vorhergehenden Fall, Waſſerſtoff, das Coumarin oxydirt ſich, hierauf verliert die gebildete Coumarinſäure 8 At. Kohlenſtoff und 4 At. Waſſerſtoff und verwandelt ſich ganz in Salicylſäure.

Die Metallſalze verhalten ſich gegen das Coumarin ganz indifferent. Chlor, Brom und Jod ſcheinen ſich damit zu verbinden.

Antimonſuperchlorid übt eine merkwürdige Einwirkung darauf aus; es verliert Chlor, und das einfache Chlorid verbindet ſich damit unmittelbar. Dadurch entſteht eine kryſtalliſirbare Verbindung, die ich unter dem Namen Coumarin-Antimonchlorid (chloro-antimoniure de coumarine) beſchreiben werde.

Das Coumarin hat folgende Zuſammenſetzung:

C_{36}	1377,3	74,36
H_{12}	75,0	4,05
O_4	400,0	21,59
	1852,3	100,00.

Nach dieſer Zuſammenſetzung ſcheint das Coumarin zur Cinnamylreihe zu gehören; nämlich:

$C_{36}\ H_{16}\ O_2$ Cinnamylwaſſerſtoff,

$C_{36}\ H_{16}\ O_4$ kryſtalliſirte Zimmtſäure,

$C_{36}\ H_{12}\ O_2$ Coumarin,
O_2
$C_{36}\ H_{14}\ O_4$ kryſtalliſirte Coumarinſäure.
O_2

Dieſer Anſicht zufolge wäre das Coumarin nichts anders als Zimmtöl, worin 2 Aequivalente Waſſerſtoff durch 2 Aequivalente Sauerſtoff erſetzt ſind.

3921. **Coumarinſäure.** Läßt man Coumarin mit Kalilauge kochen, ſo wird Waſſer zerſetzt; der Waſſerſtoff entweicht und das Coumarin nimmt ein Aequivalent Sauerſtoff auf, indem daraus Coumarinſäure entſteht. Dieſe Reaction geht auch bei Luftabſchluß in einer gekrümmten Glocke vor ſich.

Um die freie Coumarinſäure zu erhalten, braucht man nur den Rückſtand in Waſſer aufzulöſen und das Alkali mit einer Säure zu ſättigen. Die Coumarinſäure wird in durchſcheinenden Blättchen, die einen ſehr ſtarken Glanz beſitzen und ſich leicht vom Coumarin unterſcheiden, präcipitirt. Dieſe Säure löst ſich in kochendem Waſſer auf und kryſtalliſirt daraus beim Erkalten; ſie beſitzt einen bittern Geſchmack; ihr Dampf übt auf den Geruch ungefähr dieſelbe Wirkung aus, wie jener der Benzoësäure; ſie röthet Lackmus merklich und ſättiget die Baſen vollſtändig. Ihre Zuſammenſetzung wird ausgedrückt durch:

C_{36}	1377,3	66,70
H_{14}	87,5	4,23
O_6	600,0	29,07
	2064,8	100,00.

Die Formel des coumarinſauren Silberoxydes iſt:

C_{36}	1377,3	40,47
H_{12}	75,0	2,20
O_6	600,0	17,63
Ag	1351,0	39,70
	3403,3	100,00.

Daraus geht hervor, daß die kryſtalliſirte Säure 1 Atom Waſſer enthält.

Wenn man nach und nach Coumarin in ſchmelzendes Kali wirft, ſo entwickelt ſich zuerſt reines Waſſerſtoffgas, bei weiterer Einwirkung entweicht dann ein Gas oder Dampf von

aromatiſchem Geruche. Iſt die Reaction beendiget, ſo entfärbt ſich das vorher gelb gefärbte Gemeng vollſtändig. Löst man die Subſtanz in Waſſer auf und ſättiget man das Alkali mit einer Säure, ſo ſetzt ſich eine Menge kleiner nadelförmiger Kryſtalle von Salicylſäure ab. Das Kali übt alſo auf das Coumarin eine in zwei Epochen ſtattfindende Einwirkung aus; in der erſten oxydirt ſich das Coumarin auf Koſten des Waſſers, ähnlich einem Metall, in der zweiten Epoche verliert die gebildete Coumarinſäure einen Theil ihrer Elemente, C_8 H_4, um ſich in eine beſtändigere, ihr in einer anderen Reihe entſprechende Verbindung zu verwandeln.*)

3922. Nitrocoumarin. Wenn man das Coumarin nach und nach in kalte rauchende Salpeterſäure einträgt, ſo löst es ſich beinahe augenblicklich ohne Gasentwicklung darin auf, und die dabei ſtattfindende Reaction giebt ſich nur durch die eintretende Temperatur-Erhöhung zu erkennen. Auf Zuſatz von viel Waſſer ſetzt ſich eine flockige, weiße Subſtanz ab, die ohne Zerſetzung flüchtig zu ſeyn ſcheint, in Alkohol löslich iſt und beim Erkalten daraus in weißen, ſeidenartigen Nadeln kryſtalliſirt. Dieſe Subſtanz iſt das Nitrocoumarin, bei deſſen Bildung das Coumarin H_2 verloren und dafür in Uebereinſtimmung mit der Subſtitutionstheorie Az_2 O_4 aufgenommen hat. Die Zuſammenſetzung dieſer Subſtanz wird ausgedrückt durch:

C_{36}	1377,3	56,99
H_{10}	62,5	2,57
Az_2	177,0	7,32
O_8	800,0	33,12
	2416,8	100,00.

*) Dumas nimmt im Coumarin und in der daraus entſtehenden Coumarinſäure, ſo wie auch im Nitrocoumarin und im Coumarin-Antimonchlorid 2 Atome Waſſerſtoff weniger an, als Delalande, von dem dieſe Verbindungen analyſirt worden ſind. Nach dieſem Chemiker beſteht nämlich das Coumarin aus C_{36} H_{14} O_4 und die waſſerfreie Coumarinſäure aus C_{36} H_{14} O_3, ꝛc. Nur bei der von Delalande entwickelten Formel iſt obige Angabe richtig, daß die Coumarinſäure bei ihrer Umwandlung in Salicylſäure (C_{28} H_{10} O_5) C_8 H_4 verliert, während nach der von Dumas angenommenen Formel C_8 H_2 austreten müßten. D. Ueberſ.

Von gewöhnlicher Salpeterſäure wird das Coumarin ſchwierig angegriffen. Man muß die Temperatur erhöhen und die überdeſtillirte Flüſſigkeit oft zurückgießen. Nach beendigter Einwirkung, wenn ſich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, wird die Flüſſigkeit gehörig eingedampft und mit Waſſer behandelt, wobei ſich Kryſtalle in gelblichen Blättchen abſcheiden. Wird dieſes Produkt gewaſchen, in warmem Waſſer gelöst und mit kohlenſaurem Kali behandelt, ſo ſetzt es ein Salz in goldgelben Nadeln ab, welches auf glühenden Kohlen verpufft. Alle dieſe Eigenſchaften ſind hinreichend, um die Säure als Kohlenſtickſtoffſäure zu erkennen. Man weiß, daß dieſe Säure auch entſteht, wenn man unter denſelben Umſtänden Salicylſäure mit Salpeterſäure behandelt. Dieſe Thatſache ſtellt die Beziehung, die zwiſchen dem Coumarin und Salicyl zu beſtehen ſcheint, noch inniger feſt.

Wirkung des Antimonſuperchlorids auf Coumarin. Erhitzt man Coumarin mit einer Auflöſung von Antimonſuperchlorid in Salzſäure, ſo giebt ſich eine Einwirkung durch eine Menge entweichender kleiner Gasblaſen kund Beim Erkalten ſetzt ſich eine zeiſiggelbe kryſtalliniſche Subſtanz ab, welche das Coumarin-Antimonchlorid darſtellt. Wird dieſes mit Waſſer behandelt, ſo wird es flüſſig; nach einiger Zeit bemerkt man in der Flüſſigkeit ein weißes Pulver und kleine ſeidenartige Nadeln. Das weiße Pulver iſt Antimonoxyd, die kleinen Nadeln beſtehen aus Coumarin. Dieſe Verbindung wird in der Wärme zerſetzt. Sie beſteht aus:

C_{36}	. . . .	1377,3	34,5
H_{12}	. . . .	75,0	1,9
O_4	. . . .	400,0	10,4
Cl_6	. . . .	1326,0	33,0
Sb	. . . .	806,4	20,2
		3984,7	100,0.

Bei Annahme dieſer Formel kann es ſehr leicht erklärt werden, wie aus dieſer Verbindung durch Gegenwart von Waſſer wieder Coumarin abgeſchieden wird. Es werden drei Aequivalente Waſſer zerſetzt, wovon alle Elemente vom Chlor und Antimon aufgenommen werden, um Antimonoxyd und Chlorwaſſerſtoffſäure zu bilden, während das Coumarin frei wird.

Anhang zu den Benzoylverbindungen.

Mitſcherlich. Pogg. Annal. XXXI, 283 u. 625. XXXII, 225 u. 227 XXXV, 370. — Winckler, Ann. d. Pharm. XVIII, 310. — Liebig, Ann. d. Pharm. XVIII, 319. — Pelouze u. Liebig, Ann. d. Pharm. XIX, 289. — Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LIX, 397. LXII, 23. LXV, 192. LXVI, 181. 3. série I, 291; auch Ann. d. Pharm. XVII, 88. XXI, 130. XXVIII, 265 u. 269. XXXVIII, 320. — Fehling, Ann. d. Pharm. XXVII, 322. — Péligot, Comptes rend. III, 9; auch Ann. d. Pharm. XXVIII, 246; auch Journ. f. prakt. Chem. VIII, 257. — Zinin, Ann. d. Pharm. XXXI, 329 XXXIV, 186. — Mulder, Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIV, 297; auch Journ. f. prakt. Chem. XIX, 362. — Rochleder, Ann. d. Chem. u. Pharm. XLI, 89.

3923. **Wirkung des Ammoniaks auf Benzoylwaſſerſtoff.** Wenn man Benzoylwaſſerſtoff in einer Flaſche mit flüſſigem Ammoniak übergießt, jedoch mit der Vorſicht, daß ſich beide Flüſſigkeiten nicht mit einander vermiſchen, ſo beobachtet man nach 14 Tagen, daß $\frac{9}{10}$ des Oeles feſt geworden ſind. Nachdem man das unangegriffene Oel durch Abgießen von der kryſtalliniſchen Kruſte getrennt hat, zerreibt man dieſe und ſchüttelt ſie ſchnell mit ein wenig Aether, um das den Kryſtallen anhängende Oel aufzulöſen. Die Kryſtalle werden hierauf in kochendem Alkohol gelöst, wobei eine geringe Menge eines weißen Pulvers im Rückſtande bleibt; man läßt dann die filtrirte Flüſſigkeit erkalten und freiwillig verdunſten. Es ſetzen ſich ſehr regelmäßige Kryſtalle ab, welche Octaëder mit rectangulärer Baſis ſind. Dieſe ſchmelzen bei 110° und bilden ein dickflüſſiges Oel, welches ſehr lange flüſſig bleibt und ſchwach ſüßlich ſchmeckt; erſt nach einem Tag beginnt es wieder feſt zu werden, indem es undurchſichtig wird und zu einer kaum kryſtalliniſchen rundlichen Maſſe geſteht. Werden dieſe Kryſtalle bei Zutritt der Luft erhitzt, ſo verbrennen ſie unter Verbreitung eines aromatiſchen Geruches; unterwirft man ſie der trocknen Deſtillation, ſo hinterlaſſen ſie einen geringen Rückſtand von Kohle und geben ein flüchtiges Oel nebſt einer beſonderen kryſtalliniſchen Subſtanz. Durch Kalium werden ſie in der Wärme zerſetzt.

Salzſäure zerlegt ſie in der Kälte ebenfalls; es ſcheidet ſich ein Oel aus, welches Benzoylwaſſerſtoff iſt, denn es ändert ſich an der Luft ganz in Benzoëſäure um; gleichzeitig wird ſalzſaures Ammoniak gebildet.

Kochende Kalilauge ſcheint die Kryſtalle nicht zu verändern. Läßt man ſie aber zugleich mit Alkohol kochen, ſo löſen ſie ſich unter Ammoniakentwicklung auf. *)

---

*) Läßt man ſchmelzendes Aetzkali auf Hydrobenzamid einwirken, ſo entſteht nach Rochleders Verſuchen unter Ammoniakentwicklung eine anfangs gelb, ſpäter beinahe ſchwarz ausſehende Maſſe, die beim Behandeln mit Waſſer ein gelbes Pulver zurückläßt, während ſich daraus nebſt überſchüſſigem Aetzkali Cyankalium und kohlenſaures Kali auflöſen. Beim ſtärkeren Erhitzen der Maſſe entwickelt ſich außer Ammoniak auch Waſſerſtoff und Kohlenwaſſerſtoff.

Das in Waſſer unlösliche gelbe Pulver beſteht aus drei Körpern: 1) aus einem gelben, in Alkohol löslichen und an der Luft ſich verdickenden Oele, 2) einem in Alkohol löslichen, weißen und kryſtalliniſchen Körper, der wegen des Glanzes ſeiner Kryſtalle Benzoſtilbin genannt worden iſt, 3) einem ebenfalls weißen und kryſtalliniſchen, aber in Alkohol unlöslichen Stoff, der ſich ſpäter und bei höherer Temperatur bildet, als die beiden anderen Stoffe und Benzolon genannt worden iſt. Von dieſen Körpern ſind das Benzoſtilbin und Benzolon näher unterſucht worden. Das gelbe Oel tritt nur in geringer Menge auf und ſcheint ein vorläufiges Produkt zu ſeyn.

Das Benzoſtilbin iſt im reinen Zuſtande in Alkohol ſchwerlöslich und wird aus der alkoholiſchen Löſung durch Salzſäure und Chlor kryſtalliniſch gefällt, wobei ſich die Flüſſigkeit roth färbt, welche Farbe aber nach einiger Zeit und beim Erwärmen wieder verſchwindet. Es ſchmilzt bei 244,5° und ſublimirt unter Zerſetzung bei höherer Temperatur. In concentrirter Schwefelſäure iſt es mit blutrother Farbe löslich; mit Kalilauge kann es ohne Zerſetzung gekocht werden, wird es aber mit Benzolon gemengt mit Kalilauge und Aetzkaliſtücken erhitzt, ſo erhält man ein Deſtillat, welches den Geruch der Geranien im ausgezeichneten Grade beſitzt. Das Benzoſtilbin hat zur Formel: $C_{62}\ H_{22}\ O_2$.

Das Benzolon ſchmilzt bei 248° und verflüchtiget ſich bei ſtärkerer Hitze, wobei ein ſehr kleiner Theil zerſetzt wird. In concentr. Schwefelſäure löst es ſich mit ſchön rother Farbe auf und wird daraus durch Weingeiſt kryſtalliniſch und durch Waſſer amorph präcipitirt. Von rauchender Salpeterſäure wird es unter Entwicklung rother Dämpfe in der Siedhitze in ein grüngelbes Harz verändert; nicht rauchende conc. Salpeterſäure löst es in geringer Menge mit rother Farbe auf; Waſſer präcipitirt daraus dem Anſchein nach unverändertes Benzolon. Gegen Kalilöſung iſt es indifferent. Seine Zuſammenſetzung wird ausgedrückt durch die Formel: $C_{21}\ H_8\ O$.

Das Benzoſtilbin und Benzolon können aus Hydrobenzamid durch Einwirkung von Kali unter Beihülfe von Waſſer und Entwicklung von Ammoniak entſtehen, indem in 3 Atom Hydrobenzamid und 3 At. Waſſer die Elemente von 1 At. Ben-

Dieſe Subſtanz, welche Laurent Hydrobenzamid genannt hat, enthält:

C_{28}	1071,3	84,75
H_{12}	75,0	5,94
$Az_{\frac{4}{3}}$	117,3	9,31
	1263,6	100,00

Dieſe Formel iſt in mehrfacher Beziehung bemerkenswerth. Sie erklärt ſehr gut die Bildung dieſes Amids und ſeine Umwandlung in Ammoniak und Benzoylwaſſerſtoff, wie dieß folgende Gleichung zeigt:

$$C_{28}\,H_{12}\,O_2 + H_4\,Az_{\frac{4}{3}} = C_{28}\,H_{12}\,Az_{\frac{4}{3}} + H_4\,O_2.$$

Dieſe Formel zeigt ferner, daß der Benzoylwaſſerſtoff, obgleich er ſich nicht mit Ammoniak verbinden kann, doch die Rolle einer Säure ſpielt, da er wie dieſe Amide bildet.

Endlich iſt ſie beſonders bemerkenswerth durch die Theilung der Atome des in die Verbindung tretenden Stickſtoffs

Wenn man ſtatt des reinen Benzoylwaſſerſtoffs käufliches Bittermandelöl anwendet, ſo erhält man ein Gemeng von mehreren Subſtanzen, welche Laurent kennen gelehrt hat, deren Eigenſchaften aber noch wenig ſtudirt worden ſind *)

zoſtilbin, 1 At. Benzolon und 2 Atome Ammoniak enthalten ſind. Aus 1 Atom Benzoſtilbin können 2 At. Benzolon entſtehen durch Austreten von Kohlenſtoff und Waſſerſtoff, welche letzteren in Folge von Waſſerzerſetzung ſich als Kohlenſäure, an Kali gebunden, und als Kohlenwaſſerſtoff- und Waſſerſtoffgas vorfinden. Endlich können 3 At. Hydrobenzamid und 2 At. Kali ſich verwandeln in 2 At. Cyankalium, 1 At. Benzoſtilbin und 7 At. Kohlenwaſſerſtoff. D. Ueberſ.

*) Dieſe Subſtanzen ſind außer etwas Hydrobenzamid folgende:

1. Benzhydramid, in rechtwinkligen oder ſechsſeitigen Säulen kryſtalliſirend, unlöslich in Waſſer, in Aether ziemlich, in Alkohol weniger löslich, in der Hitze ſchmelzbar und ſich zerſetzend, durch Salzſäure nicht verändert werdend. Es iſt ebenſo, wie das Hydrobenzamid zuſammengeſetzt.

2. Ein noch nicht näher unterſuchter Körper, der weniger löslich iſt als das Benzhydramid.

3. Azobenzoyl, $C_{84}\,H_{30}\,N_4$, weiß, pulverförmig, glänzend, geruchlos, unlöslich in Waſſer, wenig löslich in Aether, ſehr wenig in Alkohol, in höherer Temperatur ſich wie das Benzhydramid verhaltend. Es kann aus Benzoyl entſtanden ſeyn, wovon 3 At. mit 4 At. Ammoniak ſich in Waſſer und Azobenzoyl zerlegt haben.

4. Nitrobenzoyl, $C_{28}\,H_{10}\,N_2$, geruch- und geſchmackloſes kryſtalliniſches Pulver, unlöslich in Waſſer, faſt unlöslich in Aether und Alkohol, in höhe-

3924. **Wirkung des Schwefelwaſſerſtoff-Ammoniaks auf Bittermandelöl.** Löst man 1 Volumen käufliches Bittermandelöl in 8 bis 10 Vol. Alkohol auf und ſetzt nach und nach 1 Volumen Schwefelwaſſerſtoffammoniak hinzu, ſo trübt ſich die Flüſſigkeit nach einigen Minuten und ſetzt ein weißes mehlartiges Pulver ab.

---

rer Temperatur ſich wie die vorhergehenden Verbindungen verhaltend, bei längerer Berührung mit Alkalien in einen anderen kryſtalliniſchen Körper verändert werdend.

Außerdem hat Laurent durch längere Einwirkung von Ammoniak auf Bittermandelöl, welches durch Dampfdeſtillation per descensum dargeſtellt war, wobei die Waſſerdämpfe von oben nach unten durch den Bittermandelbrei getrieben wurden, einen braunen, zähen Körper erhalten, der beim Behandeln mit Alkohol und Aether einen weißen, pulverförmigen, nicht kryſtalliniſchen Körper zurückließ, den er Azobenzoid genannt hat. Er iſt ſchmelzbar, erſtarrt beim Erkalten kryſtalliniſch körnig, wird bei höherer Temperatur zerſetzt und ſoll aus $C_{84}\ H_{33}\ N_5$ beſtehen. Iſomeriſch mit dem Azobenzoid ſollen zwei andere Körper ſeyn, nämlich das Azobenzoidin und das Azobenzoilid. Erſteres wurde neben anderen Produkten beim längeren Behandeln von blauſäurehaltigem Bittermandelöl mit Ammoniak erhalten. Es iſt faſt unlöslich in Alkohol, etwas löslich in kochendem Aether, aus dem es in ſchiefen Prismen mit rectangulärer Grundfläche kryſtalliſirt; nach dem Schmelzen wird es nicht kryſtalliniſch, ſondern bleibt durchſichtig. Das Azobenzoilid, welches auf ähnliche Weiſe aus blauſäurefreiem Bittermandelöl dargeſtellt worden iſt, iſt unlöslich in Alkohol und nur ſpurenweiſe löslich in Aether, in unregelmäßigen ſechsſeitigen Blättern kryſtalliſirbar und beim längeren Schmelzen veränderlich, indem es nach dem Erkalten faſt weich bleibt.

Neben dem Azobenzoidin iſt von Laurent die Bildung eines mit Hydrobenzamid und Benzhydramid iſomeren Stoffes beobachtet worden, der den Namen Azobenzoylinwaſſerſtoff erhalten hat und ſich dadurch characteriſirt, daß er ohne Zerſetzung deſtillirbar iſt und durch Salzſäure leicht zerſetzt wird, wobei ſich eine dicke ölartige Subſtanz bildet, die in Berührung mit Ammoniak feſt wird. Dieſe dicke ölartige Subſtanz hat, wenn ſie mit Waſſer gewaſchen und getrocknet worden, dieſelbe Zuſammenſetzung wie der Benzoylwaſſerſtoff und das Benzoin; ſie iſt von Laurent Benzoilinwaſſerſtoff genannt worden.

Beim Erhitzen des benzoeſauren Ammoniaks in einem Deſtillationsapparat erhält man nach Fehling (Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIX, 91) ein flüchtiges Oel von auffallendem Bittermandelölgeruch, welches dieſelbe Zuſammenſetzung wie das von Laurent entdeckte Nitrobenzoyl hat und von Fehling Benzonitril genannt worden iſt. Die Bildung dieſes Oeles aus benzoeſaurem Ammoniak wird durch folgende Gleichung erklärt:

Erhitzt man die alkoholiſche Auflöſung des Oels vorher zum Sieden, ſo entſteht auf Zuſatz einer geringen Menge Schwefelwaſſerſtoffammoniaks in einigen Sekunden darin ein weißer voluminöſer Niederſchlag. Sammelt man dieſen auf einem Filtrum und wäſcht ihn mehrmals mit kochendem Alkohol aus, ſo erhält man reinen Sulfobenzoylwaſſerſtoff (hydrure de sulfobenzoyle).

Wird reiner Benzoylwaſſerſtoff auf gleiche Weiſe behandelt, ſo entſteht daraus ebenfalls Sulfobenzoylwaſſerſtoff.

Bringt man Bittermandelöl mit Schwefelwaſſerſtoffammoniak und nur dem 1 bis 2 fachen Volumen Alkohol oder auch ohne Alkohol in Berührung, ſo erzeugt ſich kein Sulfobenzoylwaſſerſtoff; daſſelbe iſt der Fall, wenn man Aether ſtatt des Alkohols nimmt.

Dieſe Verbindung beſitzt im reinen Zuſtande folgende Eigenſchaften: Sie iſt feſt, weiß, pulverig; unter dem Mikroskop erſcheint ſie nur als abgerundete Körner, die kleiner als die Stärkmehlkörner ſind und keine Spur von Kryſtalliſation zeigen. Obſchon ſie geruchlos zu ſeyn ſcheint, ſo nehmen doch die Hände, wenn man ſie damit berührt hat, einen ſehr unangenehmen, haftenden, lauchartigen Geruch an. In Waſſer und Alkohol iſt ſie unauflöslich. Gießt man Aether darauf, ſo wird ſie plötzlich flüſſig, durchſichtig und löst ſich in geringer Menge auf; übergießt man ſie dann mit einigen Tropfen Alkohol, ſo wird ſie ſogleich wieder feſt und pulverig.

Zwiſchen 90 und 95° wird ſie weich; nach dem Schmel-

$$C_{28} H_{10} O_3 + N_2 H_6 = C_{28} H_{10} N_2 + 3 H_2O,$$

d. h. das benzoeſ. Ammoniak zerfällt beim Erhitzen in 1 Atom Benzonitril und 3 Atome Waſſer.

Das Benzonitril bildet nach dem Waſchen mit verdünnter Schwefelſäure und Waſſer, Entwäſſern mit Chlorcalcium und Rectificiren eine klare und farbloſe Flüſſigkeit von ſtarkem, angenehmem Geruch. Es löst ſich in beinahe 100 Th. kochenden Waſſers und ſcheidet ſich beim Erkalten zum Theil wieder in kleinen Tropfen ab. In Alkohol und Aether iſt es leicht löslich; der Geſchmack iſt brennend. Es ſinkt in kaltem Waſſer zu Boden, wird aber beim Erwärmen mit Waſſer leichter als dieſes; bei 15° iſt ſein ſpec. Gewicht 1,0073. Es kocht zwiſchen 190 und 191°; es läßt ſich entzünden und brennt mit leuchtender und rußender Flamme; es bricht das Licht ſehr ſtark, welches Vermögen durch 1,503 bezeichnet wird. D. Ueberſ.

zen erſtarrt ſie wieder beim Erkalten, bleibt aber durchſichtig ohne zu kryſtalliſiren. Beim ſtärkeren Erhitzen wird ſie röthlichgelb und kryſtalliſirt dann beim Erkalten in verlängerten glänzenden Blättchen; ſie unterliegt aber dann einer Zerſetzung und verwandelt ſich in andere Produkte.

Bei der trockenen Deſtillation zerſetzt ſie ſich und bildet mehrere kryſtalliſirte Produkte.

Salpeterſäure zerſetzt ſie bei gelinder Wärme und verwandelt ſie in Benzoeſäure und Schwefelſäure; die hier ſtattfindende Einwirkung iſt ſehr lebhaft.

Von einer alkoholiſchen Kalilöſung wird ſie langſam zerſetzt; beim Verdünnen mit Waſſer ſcheidet ſich ein röthliches Oel aus.

Gießt man zur alkaliſchen Auflöſung eine Säure, ſo entwickelt ſich Schwefelwaſſerſtoff.

Brom greift die Verbindung lebhaft an; es entweicht Bromwaſſerſtoffſäure und zugleich bildet ſich eine ölartige Subſtanz, die noch nicht unterſucht worden iſt.

Dieſe Verbindung beſteht aus:

C_{28}	1070	69,15
H_{12}	75	4,85
S_2	402	26,00
	1547	100,00.

Der Sulfobenzoylwaſſerſtoff entſteht alſo aus dem Benzoylwaſſerſtoff dadurch, daß in dieſem die beiden Sauerſtoff-Aequivalente durch eben ſo viele Aequivalente Schwefel erſetzt werden. *)

*) Durch die Wirkung des Schwefelwaſſerſtoff-Ammoniaks auf Bittermandelöl entſteht unter verſchiedenen Umſtänden neben dem Sulfobenzoylwaſſerſtoff und auch ſtatt deſſen eine andere, in blättrigen Kryſtallen anſchießende und in Aether lösliche Verbindung, welche Laurent Sulfazobenzoylwaſſerſtoff (hydrure de sulfazobenzoyle) genannt hat und aus C_{252} H_{108} N_4 S_{12} beſtehen ſoll. Laurent betrachtet ſie als eine Verbindung von Sulfobenzoylwaſſerſtoff mit Hydrobenzamid oder auch als Benzoylwaſſerſtoff, worin der Sauerſtoff durch Schwefel und Stickſtoff zugleich erſetzt iſt.

Azobenzoyl-Schwefelwaſſerſtoff (sulfhydrate d'azobenzoyle) iſt von Laurent ein kryſtalliniſcher, in Alkohol faſt unlöslicher, in kochendem

3925. **Wirkung der Schwefelſäure auf Bittermandelöl.** Gießt man auf rohes Bittermandelöl ⅓ Volumen rauchender Schwefelſäure, ſo erwärmt ſich die Flüſſigkeit, wird braun und dick und erſtarrt endlich zu einer warzenförmigen, ſtrahligen Maſſe. Gießt man Waſſer auf dieſe Subſtanz, ſo ſcheidet ſie ſich in zwei Schichten, in eine untere ſaure und eine obere halbfeſte, ſchwach braungefärbte. Behandelt man dieſe letztere mit einem Gemiſch von Alkohol und Aether, ſo wird ein wenig unverändertes Oel aufgelöst, und man erhält ein weißes, in kaltem Alkohol wenig lösliches Pulver, welches ſich in kochendem Alkohol löst und daraus beim Erkalten in kryſtalliniſcher Form abſcheidet. Je nachdem das Verhältniß der angewandten Säure größer oder geringer als das vorhin angegebene iſt, erhält man ein Produkt, welches vom vorhergehenden durch ſeine kryſtalliniſche Geſtalt völlig verſchieden iſt. Dieſe Stoffe, die man nach ihrer Zuſammenſetzung als Verbindungen des Benzoyls mit Waſſer betrachten kann, ſind von Laurent Benzoylhydrate genannt worden. Wir begnügen uns, ſie hier anzuführen. *)

Concentrirt man die ſaure Flüſſigkeit, ſo bildet ſich beim Erkalten auf der Oberfläche der Flüſſigkeit eine etwas feſte, kaum kryſtalliniſche Subſtanz. Löst man dieſe in kochendem

---

Aether etwas löslicher Körper genannt worden, der entſteht, wenn gleiche Volumina Bittermandelöl, Schwefelwaſſerſtoffammoniak und Ammoniak in einem verſchloſſenen Gefäße mehrere Monate lang der wechſelſeitigen Einwirkung überlaſſen bleiben

Laurent hat dieſem Körper die Formel $C_{28} H_{12} S N_{\frac{4}{3}}$ gegeben und hält ihn für eine Verbindung von Azobenzoyl mit Schwefelwaſſerſtoff. D. Ueberſ.

*) Laurent hat allerdings dieſe Produkte anfangs für Hydrate des Benzoyls gehalten, allein ſie ſind höchſt wahrſcheinlich mit dem von Robiquet und Boutron-Chalard entdeckten benzoeſauren Benzoylwaſſerſtoff ($C_{84} H_{36} O_8$), der als eine Verbindung von 1 At. Benzoeſäurehydrat und 2 Atom Benzoylwaſſerſtoff angeſehen werden kann und entſteht, wenn gewöhnliches blauſäurehaltiges Bittermandel- oder Kirſchlorbeeröl mit feuchtem Chlorgas behandelt wird, identiſch, indem ſie ihrem ganzen Verhalten und ihrer Zuſammenſetzung nach damit übereinſtimmen.

Dieſer bald in rechtwinkliger, bald in ſchiefer Form auftretende benzoeſaure Benzoylwaſſerſtoff (Benzoeſäurehydrür nach Laurent) wird in erſterer Form auch erhalten durch Behandlung des Bittermandelöles mit Chlorſchwefel, wobei ſich unter Ausſcheidung von Schwefel Chlorwaſſerſtoffſäure entwickelt. (Journ. f. prakt. Chem. XXVII, 310). D. Ueberſ.

Waſſer auf, ſo ſcheidet ſie ſich beim Erkalten kryſtalliniſch ab. Die auf dieſe Weiſe entſtehende Subſtanz iſt Formobenzoylſäure, wovon wir ſogleich ſprechen werden. Die zufällige Bildung dieſer Säure kann leicht erklärt werden, wenn man bedenkt, daß das rohe Bittermandelöl mehr oder weniger Blauſäure enthält, die unter Einfluß des Waſſers und der Schwefelſäure ſich in ſchwefelſaures Ammoniak und Ameiſenſäure verwandelt, welche letztere im Entſtehungsmoment ſich mit dem Bittermandelöl zur Formobenzoylſäure vereiniget.

Formobenzoylſäure. Acide formobenzoïlique.

(Mandelſäure. Ameiſenſaurer Benzoylwaſſerſtoff.)

3926. Dieſe von Winckler entdeckte Säure, deren Bildung wir oben angegeben haben, wird auch beim Abdampfen von deſtillirtem Bittermandelwaſſer, welches man zuvor mit einer gewiſſen Menge Salzſäure vermiſcht hat, erhalten.

Nach dem Verdampfen erhält man die Säure als kryſtalliniſche Kruſten. Sie iſt noch mit Salmiak gemengt, wovon man ſie ſehr leicht durch Behandlung des Rückſtandes mit Aether, der nur die neue Säure auflöst, trennen kann.

Dieſe Säure iſt weiß, ſehr löslich in Waſſer und von ſtark ſaurem Geſchmack; ſie neutraliſirt die Baſen vollkommen, und bildet mit Silberoxyd und Kupferoxyd körnige, kryſtalliniſche, wenig lösliche Salze; ſie zerſetzt die eſſigſauren, benzoëſauren und ameiſenſauren Salze; wird ſie trocken erhitzt, ſo ſchmilzt ſie in ihrem Kryſtallwaſſer und zerſetzt ſich bei ſtärkerer Hitze ganz unter Zurücklaſſung eines beträchtlichen Rückſtandes von Kohle und unter Verbreitung eines ſtarken, dem der Weißdornblüthen ähnlichen Geruches.

Die Zuſammenſetzung der kryſtalliſirten Säure iſt folgende:

C_{32}	1200	63,14
H_{16}	100	5,27
O_6	600	31,59
	1900	100,00.

Im Kupfer- und Silberſalz, worin die Säure im waſſerfreien Zuſtand ſich befindet, iſt ihre Formel $C_{32}H_{14}O_5$, wor-

aus man ſieht, daß die kryſtalliſirte Säure ein Atom Waſſer enthält.

Die Bildung dieſer Säure iſt leicht zu erklären; es braucht nur das wiederholt zu werden, was wir weiter oben von der Einwirkung der Schwefelſäure auf Bittermandelöl geſagt haben. Uebrigens ſetzen folgende Verſuche die Zuſammenſetzung der Säure außer Zweifel.

Erwärmt man eine Auflöſung dieſer Säure mit Braunſtein, ſo wird ſie augenblicklich zerſetzt; es entſteht lebhaftes Aufbrauſen, indem ſich Kohlenſäure entwickelt, und es deſtillirt vollkommen reiner Benzoylwaſſerſtoff über. Wird die Auflöſung mit Salpeterſäure erwärmt, ſo entweicht ſalpetrige Säure und Kohlenſäure; zugleich deſtillirt Benzoylwaſſerſtoff über, und nach dem Erkalten der ſauren Flüſſigkeit erhält man eine große Menge ſchöner Benzoëſäure-Kryſtalle.

Leitet man in die Auflöſung der Formobenzoylſäure, nachdem man ſie mit ganz kohlenſäurefreier Kalilauge im Ueberſchuß vermiſcht hat, Chlorgas, ſo bildet ſich kohlenſaures oder doppeltkohlenſaures und benzoëſaures Kali.

Es iſt leicht zu ſehen, daß zwiſchen der Formobenzoylſäure und Zimmtſäure eine große Analogie beſteht.

Benzoëſchwefelſäure. Acide sulfobenzoïque.

3927. Die Benzoëſchwefelſäure, welche von Mitſcherlich entdeckt worden iſt, wird erhalten, wenn man bei gelinder Wärme waſſerfreie Schwefelſäure auf gepulverte kryſtalliſirte Benzoëſäure wirken läßt. Nach beendigter Reaction ſetzt man zur Maſſe die 7 bis 8fache Gewichtsmenge Waſſer und neutraliſirt die Flüſſigkeit mit kohlenſaurem Baryt. Das benzoëſchwefelſaure Salz wird vom gleichzeitig gebildeten ſchwefelſauren Baryt durch Filtriren getrennt und durch verdünnte Schwefelſäure zerſetzt, welche daraus allen Baryt präcipitirt. Man filtrirt die Flüſſigkeit, und nachdem man ſie zuvor über freiem Feuer concentrirt hat, ſtellt man ſie neben concentrirte Schwefelſäure in den luftleeren Raum. Man kann auf dieſe Weiſe die Säure im kryſtalliniſchen Zuſtand erhalten.

Die Kryſtalle dieſer Säure ſind undeutlich, farblos, zerfließlich und beſitzen einen ſehr ſauren Geſchmack. Man kann

ſie bis auf 150° erhitzen, ohne daß ſie ſich verändern, allein bei etwas höherer Temperatur werden ſie zerſetzt. Durch Salpeterſäure und Chlorwaſſerſtoffſäure werden ſie ſelbſt in der Wärme nicht verändert.

Die Benzoëſchwefelſäure bildet zwei Klaſſen von Salzen: die neutralen Salze enthalten zwei Aequivalente Metalloxyd; in den bei 100° getrockneten ſauren Salzen iſt ein Aequivalent Metalloxyd und ein Aequivalent Waſſer. Die Zuſammenſetzung dieſer Säure wird ausgedrückt durch die Formel:

$$SO_5,\ \underset{(S\ O_2)}{C_{26}\ H_8\ O_3} + 2H_2\ O.$$

Benzoëſalpeterſäure. Acide nitrobenzoïque.

3928. Wird Benzoëſäure mit überſchüſſiger Salpeterſäure in der Siedhitze behandelt, ſo löst ſie ſich darin unter rother Färbung der Flüſſigkeit und Entwicklung von Stickoxydgas auf. Setzt man das Kochen mehrere Stunden lang fort, ſo nimmt die Gasentwicklung beſtändig ab, hört endlich ganz auf und die Färbung verſchwindet wieder. Die Flüſſigkeit ſetzt beim Erkalten Kryſtalle ab, die das Anſehen der Benzoëſäure haben. Zuletzt geſteht die ganze Maſſe zu Kryſtallen; behandelt man ſie mit kochendem Waſſer und läßt man das beim Erkalten herausfallende Produkt mehrmals umkryſtalliſiren, ſo erhält man eine Säure, welche ihrer Entſtehung und Zuſammenſetzung wegen von Mulder Benzoëſalpeterſäure genannt worden iſt.

Dieſe Säure kann auch durch Behandlung anderer Subſtanzen mit Salpeterſäure erhalten werden; viele davon liefern zuerſt Benzoëſäure, welche durch weitere Einwirkung in Benzoëſalpeterſäure verwandelt wird. Z. B. das Zimmtöl und die Zimmtſäure werden nach meinen eigenen Verſuchen zuerſt in Benzoëſäure verwandelt. Die weitere Bildung der Benzoëſalpeterſäure aus dieſen Körpern iſt deſto leichter, je concentrirter die Salpeterſäure iſt, ſo daß nur eine verdünnte Säure angewendet werden darf, wenn man daraus Benzoëſäure erhalten will.

Die Benzoëſalpeterſäure hat im kryſtalliſirten Zuſtande folgende Zuſammenſetzung:

C_{28}	1070,1	50,73
H_{10}	62,5	2,96
Az_2	177,0	8,39
O_8	800,0	37,92
	2109,6	100,00.

Die waſſerfreie Säure, wie ſie im Silberſalz ſich befindet, beſteht aus:

C_{28}	1070,1	53,58
H_8	50,0	2,51
Az_2	177,0	8,87
O_8	700,0	35,04
	1997,1	100,00.

Dieſe Zuſammenſetzung beweist deutlich, daß die Säure als Benzoëſäure angeſehen werden muß, welche ein Aequivalent Waſſerſtoff verloren und dafür ein Aequivalent Unterſalpeterſäuredampfes aufgenommen hat.

Die rationelle Formel dieſer Verbindung iſt dann:

$$C_{28}\,H_8\,O_3 + H_2\,O.$$
$$(Az_2\,O_4)$$

Dieſe Säure beſitzt im reinen Zuſtande folgende Eigenſchaften: Beim Erkalten der wäſſerigen Löſung erhält man ſie als eine weiße, kryſtalliniſche Maſſe, welche aus einem Haufwerk kleiner Kryſtalle beſteht. Sie löst ſich leicht in kochendem Waſſer auf und erhält das Anſehen eines ſchweren Oeles, wenn die Waſſermenge zur Auflöſung nicht hinreicht, welche Eigenſchaft ſie mit der Benzoëſäure gemein hat. Bei gewöhnlicher Temperatur iſt ſie in Waſſer nur ſehr wenig löslich. Bei 10° erfordert ſie zur Auflöſung 400 Theile Waſſers; bei 100° löst ſich 1 Theil Säure in 10 Theilen Waſſers. In Alkohol und Aether iſt ſie leicht löslich; dieſe Auflöſungen reagiren deutlich ſauer.

Bei 100° verliert die Säure nichts; bei 127° ſchmilzt ſie und fängt ſchon bei 110° an, zu ſublimiren; wenn ſie vollkommen rein iſt, ſo ſublimirt ſie ohne Veränderung, iſt ſie aber gefärbt, ſo hinterläßt ſie einen Rückſtand von Kohle. Die ſublimirte Säure iſt vollkommen weiß und bildet feine Nadeln. Ihr Dampf iſt ſtechend und reizt zum Huſten. Man kann ſie in einer Atmoſphäre von Chlor ſublimiren, ohne daß ſie eine

Veränderung erleidet. Wird die ſublimirte Säure in einer wäſſerigen Auflöſung von Chlor gelöst, ſo beſitzen die hierauf ſich bildenden Kryſtalle dieſelben Eigenſchaften wie vor dieſer Operation; ſie enthalten kein Chlor, allein während des Verdampfens nimmt man einen ſchwachen Geruch nach Nitrobenzid wahr.

Die Benzoëſalpeterſäure löst ſich in concentrirter Salpeterſäure ohne Zerſetzung auf und ſcheidet ſich beim Erkalten in kleinen Kryſtallen aus. Salzſäure löst ſie ebenfalls in der Kochhitze und läßt ſie beim Erkalten in kryſtalliniſcher Geſtalt wieder fallen. Von concentrirter Schwefelſäure wird ſie bei gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung aufgelöst. Erwärmt man die Auflöſung, ſo ſublimirt ein kleiner Theil der Säure, und beim Siedepunkt der Schwefelſäure nimmt die Flüſſigkeit eine ſchön rothe Farbe an. Es ſcheint ſich hierbei eine beſondere Verbindung zu bilden, denn wenn man die mit Waſſer verdünnte ſchwefelſaure Flüſſigkeit mit kohlenſaurem Baryt neutraliſirt, ſo erhält man auſſer ſchwefelſaurem Baryt ein lösliches Barytſalz, welches kein benzoëſalpeterſaurer Baryt zu ſein ſcheint.

Benzoëſalpeterſaure Salze. Die Benzoëſalpeterſäure iſt eine ſtarke Säure; ſie verbindet ſich leicht mit Baſen und ſcheidet mehrere Säuren aus ihren Verbindungen aus. Die benzoëſalpeterſauren Salze ſind im Allgemeinen in Waſſer und Alkohol löslich; ſie kryſtalliſiren, verpuffen beim Erhitzen und geben bei mäßiger Wärme Nitrobenzid, wobei ſie ſich aber ſchwärzen. Man ſtellt ſie entweder auf direktem Wege oder durch doppelte Zerſetzung dar.

Benzoëſalpeterſaurer Kalk. Dieſes Salz wird durch Kochen einer wäſſerigen Auflöſung von Benzoëſalpeterſäure mit gepulverter Kreide erhalten; die filtrirte und abgedampfte Flüſſigkeit giebt beim Erkalten weiße, wenig glänzende Kryſtalle. Das an freier Luft getrocknete Salz verliert nichts bei 120°; es enthält:

Waſſerfreie Säure	77,46	1 At.
Kalk	13,81	1 At.
Waſſer	8,73	2 At.
	100,00.	

Bei 190° verliert es ſeine beiden Atome Waſſer. Erhitzt man dieſes Salz bis zu einer noch höheren Temperatur, ſo ſchmilzt es, wird ſchwarz, entwickelt einen Geruch nach Nitrobenzid und verpufft zuletzt.

Benzoëſalpeterſaurer Baryt. Man ſtellt dieſes Salz auf dieſelbe Weiſe wie das vorhergehende dar. Beim Erkalten der heißen Auflöſung erhält man ſchöne Kryſtalle von ſtarkem Glanze, der beim Trocknen nicht ganz verloren geht.

Die Analyſe des kryſtalliſirten Salzes führt zur Formel:

$$C_{28}\,\underset{(Az_2\,O_4)}{H_8}\,O_3\;Ba\,O + 4\,H_2\,O.$$

Benzoëſalpeterſaurer Strontian. Er wird wie die vorhergehenden Salze bereitet. Seine bis zur Salzhaut abgedampfte Auflöſung giebt federbartartige Kryſtalle, welche wenig Glanz beſitzen.

Benzoëſalpeterſaures Kali. Dieſes Salz erhält man direct; je nach dem Concentrationsgrade der Flüſſigkeiten bekommt man entweder kleine Kryſtalle oder eine gleichförmige, ſeifenartige Maſſe. Wird es auf einem Platinblech erhitzt, ſo ſchmilzt es zuerſt, ſprüht dann Funken aus und breitet ſich ſehr ſchnell in ſchwarzen gekrümmten Zweigen aus, welche eine Länge von 3 bis 4 Zollen haben; gleichzeitig entſteht eine ſehr große Menge Nitrobenzids.

Benzoëſalpeterſaures Natron. Es wird ebenſo wie das Kaliſalz erhalten und beſitzt analoge Eigenſchaften.

Benzoëſalpeterſaures Ammoniak. Man bereitet es durch Abdampfen einer Auflöſung der Säure in Ammoniak. Es kryſtalliſirt in weißen, etwas glänzenden Nadeln. Beim Sublimiren auf einem Platinbleche liefert es Nitrobenzid; beim vorſichtigen Erhitzen zerſetzt es ſich nicht.

Es beſteht aus:

$$2(C_{28}\,\underset{(Az_2\,O_4)}{H_8}\,O_3),\;N_2\,H_6 + 2H_2\,O.$$

Dieſes auf angegebene Art ſich bildende Salz iſt alſo ein ſaures Salz.

Benzoëſalpeterſaures Zinkoxyd. Dieſes Salz hat folgende Zuſammenſetzung:

$$\underset{(Az_2\ O_4)}{C_{28}\ H_8\ O_3},\ ZnO + 5H_2O.$$

Benzoëſalpeterſaures Eiſenoxyd. Um dieſes Salz zu erhalten, muß man zu einer kochenden Auflöſung der Benzoëſalpeterſäure eine Auflöſung von Eiſenchlorid gießen. Es präcipitirt ſich dann als voluminöſes, röthliches Pulver, welches man auspreſſen und an der Luft trocknen muß. Es iſt ein waſſerfreies Salz, welches enthält:

Waſſerfreie Säure . .	83,33 . . .	3 At.
Eiſenoxyd	16,67 . . .	1 At.
	100,00	

Das benzoëſalpeterſaure Kupferoxyd beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

$$\underset{(Az_2\ O_4)}{C_{28}\ H_8\ O_3},\ Cu\ O + H_2\ O.$$

Benzoëſalpeterſaures Silberoxyd. Dieſes Salz wird durch doppelte Zerſetzung erhalten. Es iſt etwas löslich und kryſtalliſirt in perlmutterartigen Schuppen; es iſt waſſerfrei und unveränderlich an der Luft. Bei 120° ſublimirt daraus etwas Säure, und das Salz wird grau wie das benzoëſaure Silberoxyd unter denſelben Umſtänden; wird es in einem verſchloßenen Gefäße bis auf 250° erhitzt, ſo zerſetzt es ſich unter Exploſion in brennbare Produkte, worunter auch Nitrobenzid zu bemerken iſt, welches man im reinen Zuſtand erhält, wenn man die ölige Subſtanz vom ſauren Waſſer trennt, mit Waſſer wäſcht und mit kohlenſaurem Kalk und Waſſer deſtillirt, endlich durch Chlorcalcium entwäſſert.

Das benzoëſalpeterſaure Silberoxyd enthält:

Waſſerfreie Säure . .	57,91 . . .	1 At.
Silberoxyd	42,09 . . .	1 At.
	100,00	

Benzoëſalpeterſaures Manganoxydul wird in weißen Kryſtallen beim Vermiſchen einer Auflöſung von benzoëſalpeterſaurem Ammoniak mit einer Auflöſung von ſchwefelſaurem Manganoxydul und gehöriger Concentration der Flüſſigkeit erhalten.

Es beſteht aus:

$$C_{28} \underset{(Az_2 O_4)}{H_8} O_3, Mn O + 4 H_2 O.$$

Benzoëſalpeterſaures Bleioxyd. Durch vorſichtiges Fällen einer Auflöſung von Benzoëſalpeterſäure mit baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd oder von benzoëſalpeterſaurem Kali mit neutralem eſſigſaurem Bleioxyd wird ein flockiger Niederſchlag erhalten, der nach dem Waſchen und Trocknen bei 100° beſteht aus:

$$5(C_{28} \underset{(Az_2 O_4)}{H_8} O_3, Pb O) + Pb O.$$

Ein neutrales Bleiſalz wird erhalten, wenn man den flockigen, mit baſiſchessigſaurem Bleioxyd dargeſtellten Niederſchlag in verdünnter Eſſigſäure löst und in eine kochende Auflöſung von Benzoëſalpeterſäure eintröpfelt. Die eſſigſaure Auflöſung hält das überſchüſſige Bleioxyd zurück und giebt beim Verdampfen weiße Roſetten von neutralem Salz, welches beim Waſchen zerſetzt wird und obige Verbindung zurückläßt. Auch entſteht die neutrale Verbindung beim Vermiſchen einer kochenden Auflöſung von Benzoëſalpeterſäure mit baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd, wo der anfangs entſtehende Niederſchlag ſich wieder löst und die Flüſſigkeit beim Erkalten Roſetten fallen läßt, welche, wenn ſie einmal gebildet ſind, ſich ſelbſt in der kochenden Flüſſigkeit nicht mehr auflöſen.

Die Formel des neutralen Salzes iſt:

$$C_{28} \underset{(Az_2 O_4)}{H_8} O_3, Pb O.$$

Brombenzoëſäure. Acide brômobenzoïque.

3829. Dieſe Säure wird nach Péligot erhalten, wenn man eine offene, mit Brom angefüllte Röhre in eine Flaſche bringt, welche trockenes benzoëſaures Silberoxyd enthält. Das Brom verdampft bei gewöhnlicher Temperatur und wird unmittelbar vom benzoëſauren Salz abſorbirt; die Operation iſt beendiget, ſobald ſich rothe, nicht wieder verſchwindende Dämpfe zeigen. Behandelt man das Reactionsprodukt mit Aether, ſo löst dieſer die Brombenzoëſäure auf und hinterläßt Bromſilber. Die auf dieſe Weiſe erhaltene Säure enthält immer eine geringe Menge Benzoëſäure und eine ölige Subſtanz, von wel-

cher ſie gefärbt wird. Um ſie zu reinigen, ſättiget man ſie mit Kali, entfärbt die Auflöſung mit thieriſcher Kohle und zerſetzt das Kaliſalz mit verdünnter Salpeterſäure, wodurch die Brombenzoëſäure ausgeſchieden wird.

Dieſe Säure iſt im reinen Zuſtand farblos, ſchmilzt bei 100° und ſublimirt bei 250°, wobei ſie einen kohligen Rückſtand hinterläßt. In Waſſer iſt ſie ſehr wenig löslich; vom Alkohol und Holzgeiſt wird ſie leicht gelöst; ſie läßt ſich entzünden und brennt mit rußender, am Saume grün gefärbter Flamme.

Ihre Zuſammenſetzung wird ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{28}\underset{(Br)}{H_9}O_4 + H_2O.$$

Die Brombenzoëſäure verbindet ſich mit den Alkalien, Erden, Kobalt-, Zink- und Silberoxyd, und bildet auflösliche, im Allgemeinen kryſtalliſirbare Salze; das Blei-, Kupfer- und Eiſenoxydſalz ſind unauflöslich.

Anhang zum Benzoïn.

3930. Leitet man über geſchmolzenes Benzoïn Chlorgas, oder kocht man dieſe Subſtanz einige Zeit lang mit concentrirter Salpeterſäure, ſo verliert ſie ein Aequivalent Waſſerſtoff, ohne etwas dafür aufzunehmen, und verwandelt ſich in ein Produkt, welches dieſelbe procentige Zuſammenſetzung beſitzt wie das Benzoyl oder das hypothetiſche Radikal der Benzoylverbindungen. *)

Dieſe Subſtanz, welche man Benzil nennt, iſt aber vom Benzoyl doch ganz verſchieden. Im reinen Zuſtande iſt ſie feſt, ſchwefelgelb, geſchmacklos; ſie knirſcht zwiſchen den Zähnen, iſt unauflöslich in Waſſer, hingegen löslich in Alkohol und Aether, und kann ſich aus dieſen Löſungsmitteln in ziemlich großen Kryſtallen abſcheiden. Bei erhöhter Temperatur verflüchtiget ſie ſich unverändert.

Das Benzil beſteht aus:

---

*) Dieſes Produkt hat Laurent auch neben Benzoïn in einem mit Kali und Eiſenchlorür behandelten Bittermandelöl gefunden. D. Ueberſ.

C_{28}	1070,0	80,30
H_{10}	62,5	4,69
O_2	200,0	15,01
	1332,5	100,00.

Von wäſſeriger Kalilauge wird das Benzil nicht verändert, behandelt man es aber mit einer weingeiſtigen Auflöſung dieſer Baſis, ſo wird es zerſetzt, indem daraus eine eigenthümliche Säure, die Benzilſäure entſteht.

Dieſe neue Säure erhält man, wenn man in der Kochhitze Benzil in einer ziemlich concentrirten alkoholiſchen Kalilöſung auflöst. Die Flüſſigkeit wird violett, welche Farbe beim fortgeſetzten Kochen wieder verſchwindet. Man ſetzt dann noch Benzil hinzu, mit welchem Zuſatz man aufhört, bevor die Flüſſigkeit die alkaliſche Reaction verliert. Man dampft im Waſſerbade zur Trockne ein, und ſtellt die Salzmaſſe unter eine Glocke, in welcher man eine Atmoſphäre von Kohlenſäure unterhält, um das übrſchüſſige Kali in kohlenſaures Salz zu verwandeln, welches dann vom gebildeten benzilſauren Kali mittelſt Alkohol getrennt werden kann. Der Alkohol wird von der Löſung abdeſtillirt, das zurückbleibende Salz in Waſſer gelöst, mit Thierkohle entfärbt und die wäſſerige Auflöſung bis zur Kryſtalliſation concentrirt.

Wird dieſes Salz durch verdünnte und kochende Salzſäure zerſetzt, ſo ſcheidet ſich die Benzilſäure beim Erkalten in langen durchſichtigen Nadeln, welche Waſſer enthalten, ab; in der Mutterlauge bleibt davon nur eine unbedeutende Menge zurück. Die Benzilſäure ſchmilzt bei 120° ohne ihr Waſſer zu verlieren; bei höherer Temperatur färbt ſie ſich roth und verbreitet violette Dämpfe, die ſich zu einen karminrothen Oel verdichten; in der Retorte bleibt ein kohliger Rückſtand. In kaltem Waſſer iſt ſie ſehr wenig löslich, leichter hingegen in kochendem Waſſer. Vom Alkohol und Aether wird ſie leicht aufgelöst. Die alkoholiſche Auflöſung beſitzt einen bitteren, beinahe metalliſchen Geſchmack. Die Benzilſäure löst ſich auch in concentrirter Schwefelſäure und ertheilt dieſer eine ſchöne, tief karminrothe Farbe. Dieſe Farbe verſchwindet, wenn man Waſſer hinzuſetzt, und erſcheint wieder beim Concentriren.

Die Benzilſäure beſteht aus:

C_{56}	2140	74,05
H_{24}	150	5,19
O_{6}	600	20,76
	2890	100,00.

Die waſſerfreie Säure, wie ſie im Silberſalz vorhanden iſt, hat zur Formel C_{56} H_{22} O_{5}, woraus man ſieht, daß die kryſtalliſirte Säure ein Atom Waſſer enthält.

Das benzilſaure Kali bildet große durchſichtige Kryſtalle, deren Form noch nicht beſtimmt worden iſt; in Waſſer und Alkohol iſt es leicht löslich, unlöslich in Aether. Dieſes Salz iſt waſſerfrei, es ſchmilzt bei 200° und wird beim Erkalten wieder feſt. Wird es der trocknen Deſtillation unterworfen, ſo bildet es ein farbloſes flüchtiges Oel, deſſen Geruch dem des Naphtalins ähnlich iſt. Man kann dieſes Oel unverändert rectificiren; in Waſſer iſt es unauflöslich, löslich in Alkohol.

Das neutrale benzilſ. Bleioxyd wird erhalten, wenn man in eine wäſſerige Auflöſung der Säure eine Auflöſung von neutralem eſſigſ. Bleioxyd tröpfelt, bis kein Niederſchlag mehr entſteht. Es iſt ein weißes, kryſtalliniſches, waſſerfreies, in kochendem Waſſer etwas lösliches Pulver. Bei 100° ſchmilzt es zu einer rothen Flüſſigkeit und bildet bei der trocknen Deſtillation daſſelbe rothe Oel, welches im gleichen Fall auch aus der freien Säure entſteht.

Das benzilſaure Silberoxyd iſt waſſerfrei und ſtellt ein weißes kryſtalliniſches, in kochendem Waſſer etwas auflösliches Pulver. Dieſes Salz verliert bei 100° nichts von ſeinem Gewicht, wird aber blau; bei höherer Temperatur wird es roth und liefert das ſchon erwähnte rothe Oel.

Dieſes rothe Oel, welches man auch bei der Deſtillation der Säure erhält, kann unverändert rectificirt werden. Es iſt unauflöslich in Waſſer, löslich in Alkohol und wird aus dieſer Auflöſung durch Waſſer nur unvollkommen präcipitirt. Durch Kali, Ammoniak und Salpeterſäure verſchwindet die rothe Farbe, unverändert aber bleibt ſie auf Zuſatz von Salzſäure und Schwefelſäure.

Der reine Benzoylwaſſerſtoff liefert nicht die geringſte Spur von Benzoïn. Hingegen verwandelt er ſich leicht in dieſes

Produkt auf Zuſatz einer geringen Menge Cyankaliums. Behandelt man rohes Bittermandelöl, welches eine beträchtliche Menge Cyanwaſſerſtoffſäure enthält, mit einer geſättigten weingeiſtigen Kalilöſung, ſo erſtarrt die ganze Flüſſigkeit nach einigen Minuten zu einer feſten, gelben, kryſtalliniſchen Maſſe, welche nichts anderes als Benzoïn, gemengt mit einer ſehr geringen Menge einer durch Einwirkung des Aetzkalis auf Alkohol entſtandenen harzigen Subſtanz, iſt. Man erhält das reine Benzoïn, wenn man das vorhergehende Produkt mehrmals aus Alkohol umkryſtalliſiren läßt. Die Menge des auf dieſe Weiſe gewonnenen Benzoïns iſt beinahe dem Gewicht des angewendeten Bittermandelöls gleich.

Nicht jedes Bittermandelöl liefert gleich viel und gleich reines Benzoïn; dieß hängt vom Blauſäuregehalt und von der größeren oder geringeren Friſche ab. *)

Läßt man flüſſiges Ammoniak auf Benzoïn wirken, ſo bildet ſich eine Subſtanz (Hydrobenzoïnamid, Benzoïnamid), welche dieſelbe Zuſammenſetzung wie das Hydrobenzamid, aber verſchiedene Eigenſchaften beſitzt. **)

---

*) Enthält das Bittermandelöl viel Blauſäure, oder ſetzt man ihm ¼ ſeines Volumens faſt waſſerfreier Blauſäure zu und ſchüttelt es dann mit einem gleichen Volumen concentrirter Kalitinctur, die mit 6 Theilen Weingeiſt verdünnt iſt, ſo entſteht ſtatt des Benzoïns ein weißer, flockiger, in Waſſer ganz unauflöslicher, in Weingeiſt auflöslicher Körper, der nach Zinin aus $C_{92}\ H_{36}\ N_4\ O_4$ beſteht und ſich wahrſcheinlich aus 3 Aeq. Benzoylwaſſerſtoff und 2 Aeq. Blauſäure unter Austritt von 2 Aeq. Waſſer bildet. Laurent betrachtet dieſen Körper als Bittermandelöl, welches den dritten Theil ſeines Sauerſtoffs gegen ein entſprechendes Aeq. Cyan ausgetauſcht hat, und nennt ihn Oxycyanobenzoylwäſſerſtoff.

Wird Benzil in kochendem Alkohol gelöst und mit einem gleichen Gewicht faſt waſſerfreier Blauſäure vermiſcht, ſo bilden ſich nach und nach Kryſtalle eines Körpers, der von Zinin Cyanwaſſerſtoffbenzil genannt worden iſt. Er beſteht aus $C_{32}\ H_{12}\ N_2\ O_2$ und kann betrachtet werden als eine Verbindung von 1 Aeq. Benzil mit 1 Aeq. Blauſäure. D. Ueberſ.

**) Benzil in weingeiſtiger Auflöſung giebt, wenn in der Wärme wäſſeriges Ammoniak darauf wirkt, einen kryſtalliſirbaren, in Waſſer faſt ganz unlöslichen, in Alkohol auflöslichen Körper, der nach Zinin $C_{84}\ H_{30}\ N_2\ O_2$ enthält. Zugleich mit dieſem Körper bildet ſich Benzoeſäureäther und ein nicht näher unterſuchter in kleinen Nadeln kryſtalliſirbarer Stoff. Uebrigens ſcheinen auch hier bei geringer Veränderung der Einflüſſe ebenſo verſchiedene Produkte entſtehen zu können wie aus Bittermandelöl; ſo hat Laurent bei der Reaction des Ammoniaks auf

Salicin. Salicine.

Buchner, Repertorium f. d. Pharm. XXIX, 405. — Leroux, Ann. de Chim. et de Phys. XLIII, 440; auch Pogg. Annal. XIX, 300. — Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. XLIV, 296; auch Pogg. Ann. XX, 47 u. 621. — Peſchier, Ann. de Chim. et de Phys. XLIV, 418. — Pelouze u. J. Gay-Luſſac, Ann. de Chim. et de Phys. XLIV, 220 u. XLVIII, 111; auch Ann. d. Pharm. I, 43. — Pagenſtecher, Repert. f. d. Pharm. XLIX, 337. — Löwig, Pogg. Annal. XXXVI, 383. — Löwig und Weidmann, Pogg. Annal. XLVI, 57. — Herberger, Jahrbuch f. prakt. Pharm. I, 157. — Piria, Ann. de Chim. et de Phys. LXIX, 281; auch Ann. d. Pharm. XXX, 151 u. 189; auch Journ. f. prakt. Chem. XVII, 241. — Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. LXIX, 326; auch Ann. d. Pharm. XXIX, 306. — Erdmann und Marchand, Journ. f. prakt. Chem. XV, 302 u. XVII, 305. — Otto, Ann. d. Pharm. XXIX, 294. — Mulder, Ann. d. Pharm. XXIX, 297 und XXXIII, 224; auch Journ. f. prakt. Chem. XVII, 298 und XVIII, 356. — Liebig, Ann. d. Pharm. XXX, 185. — Ettling, Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXV, 242. — Wöhler, Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIX, 121. — Stenhouſe, Journ. f. pr. Chem. XXVI, 136. — Gerhardt, Ann. d. Chem. u. Pharm. XLV, 19; auch Journ. f. prakt. Chem. XXVIII, 84. — Piria, Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVIII, 75; auch Journ. f. prakt. Chem. XXX, 249. — Heerlein, Journ. f. prakt. Chem. XXXII, 65.

3931. Das Salicin iſt eine fieberwidrige Subſtanz, welche im Jahre 1828 von Buchner in der Weidenrinde entdeckt und im darauf folgenden Jahre von Leroux, Apotheker in Vitry le-Francais, aus der Rinde von Salix helix zuerſt ganz rein dargeſtellt worden iſt. Bald nachher hat Braconnot das Salicin aus der Rinde von Salix amygdalina und fissa und aus jener von Populus tremula (der gemeinen Espe), alba und graeca erhalten; aber er hat keine Spur davon gefunden in der Rinde von Salix capraea, viminalis, babylonica, bicolor, incana, daphnoïdes, russiliana,

---

Benzil eine kryſtalliſirbare, aus $C_{28} H_{11} O N$ beſtehende Subſtanz erhalten, die er Imabenzyl nennt und als Benzyl betrachtet, worin 1 Aeq. Sauerſtoff durch 1 Aeq. Imid erſetzt iſt. D. Ueberſ.

alba, triandra, fragilis und in jener von **Populus angulosa, nigra, virginiaca, monilifera, grandiculata, fastigiata, balsamea.**

Das Salicin gehört alſo nur einigen Weiden- und Pappelarten an; in der Espe begleitet es zwei andere Subſtanzen, wovon wir ſpäter ſprechen werden.

Das Salicin bildet gewöhnlich weiße, ſehr zarte und perlmutterartig glänzende Kryſtalle. Pelouze und J. Gay-Luſſac haben es als prismatiſche Nadeln und Braconnot als kleine rechtwinklige Blätter, deren Ränder zugeſchärft ſcheinen, beobachtet.

Sein Geſchmack iſt ſehr bitter und erinnert an das Aroma der Weidenrinde.

Es ſchmilzt über 100°, ohne daß es Waſſer verliert. Beim Erkalten erſtarrt es zu einer kryſtalliniſchen Maſſe; wird es etwas ſtärker erhitzt, ſo wird es citronengelb und brüchig wie ein Harz; bei hinreichend erhöhter Temperatur zerſetzt es ſich und giebt viel empyreumatiſches Oel nebſt einer Subſtanz, welcher wir weiter unten unter dem Namen Salicylwaſſerſtoff betrachten wollen.

100 Theile Waſſer löſen 5, 6 Theile Salicin bei 19°,5; in warmem Waſſer iſt es viel löslicher und von kochendem Waſſer ſcheint es ſogar in allen Verhältniſſen gelöst zu werden. Auch vom Alkohol wird das Salicin gelöst, aber Aether und Terpenthinöl haben keine Einwirkung darauf. Aus der wäſſerigen Auflöſung wird das Salicin weder vom neutralen und baſiſchen eſſigſauren Bleioxyd, noch von Leim und auch nicht durch Galläpfelaufguß präcipitirt.

Kochende alkaliſche Flüſſigkeiten verändern das Salicin nicht, ebenſo wird es durch Eſſigſäure nicht verändert. Concentrirte Salzſäure und Salpeterſäure erhöhen bei gewöhnlicher Temperatur nur ſeine Auflöslichkeit; allein in der Wärme wirkt die Salpeterſäure zerſetzend darauf und verwandelt es in Pikrinſäure und Oxalſäure; von warmer Salzſäure wird es verharzt, welche Art Veränderung es auch durch kochende Schwefelſäure erleidet, die mit der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge Waſſer verdünnt iſt. Concentrirte Schwefelſäure greift es ſchon in der Kälte an, löst es auf, färbt ſich purpurroth

und läßt durch Zuſatz von Waſſer eine röthliche, in verdünnter Schwefelſäure unauflösliche, in Waſſer, welchem ſie eine dunkelrothe Farbe ertheilt, aber auflösliche Subſtanz fallen, welche von **Braconnot** **Rutilin** genannt worden iſt.

Läßt man Salicinlöſung mit Bleihyperoxyd kochen, ſo findet eine Zerſetzung ſtatt, es bildet ſich ameiſenſaures Bleioxyd und eine Verbindung von Salicin mit Bleioxyd, wovon wir ſogleich ſprechen wollen.

Das Salicin kann leicht aus einer Abkochung der Espenrinde erhalten werden, wenn man baſiſch eſſigſaures Bleioxyd in geringem Ueberſchuß hinzugießt, die Flüſſigkeit filtrirt und dann ſo viel Schwefelſäure dazufügt, daß der Bleiüberſchuß präcipitirt wird. Wird hierauf dieſe Flüſſigkeit mit Thierkohle behandelt und kochend filtrirt, ſo ſcheidet ſich daraus beim Erkalten das Salicin im kryſtalliniſchen Zuſtande ab. Ein- bis zweimaliges Unkryſtalliſiren iſt genügend, um dieſe Subſtanz rein zu erhalten. *).

Aus den Verſuchen von Piria geht hervor, daß die Säuren, das Ammoniak und die meiſten Metalloxyde ſich nicht

---

*) Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß das Salicin nach obiger, von **Braconnot** angegebenen Methode nicht nur aus Espenrinde, ſondern überhaupt aus allen ſalicinhaltigen Weiden- und Pappelrinden dargeſtellt werden kann, und daß, wenn das Salicin beim Erkalten der heiß filtrirten Flüſſigkeit ſich nicht ſogleich kryſtalliniſch abſcheidet, was bei Bearbeitung minder ſalicinreicher Rinden der Fall ſein kann, die Kryſtalliſation durch weiteres Concentriren der Flüſſigkeit bis zur Syrupsconſiſtenz und Stehenlaſſen an einem kühlen Ort erzielt wird.

Herberger hat die Erfahrung gemacht, daß die Rinde jüngerer Zweige von Weiden und Pappeln mehr Salicin lieferte und dieſes auch im minder verlarvten Zuſtande enthält als jene älterer Zweige, und daß das Einſammeln der Rinde zur Salicinbereitung am beſten entweder im Spätherbſte nach abgefallenem Laube, oder im Frühling, vor der Entwicklung der Blätter geſchieht.

Was den Gehalt der verſchiedenen Weiden- und Pappelarten an Salicin betrifft, ſo geht aus den bisherigen Beobachtungen hervor, daß die Rinde von Salix helix, pentandra und praecox und jene von Populus tremula und alba am meiſten davon enthält und daß das Maximum ſeiner Ausbeute ungefähr eine halbe Unze aus einem Pfd. der Rinde von Salix helix beträgt. Die Blätter der Weiden und Pappeln enthalten auch Salicin, aber in ſo geringer Menge, daß ſie ſich zur Darſtellung dieſes Stoffes nicht eignen. D. Ueberſ.

mit dem Salicin verbinden; nur das Bleioxyd macht hievon eine Ausnahme, indem es ſich direct damit verbinden kann.

Um dieſe Verbindung zu erhalten, braucht man nur einige Tropfen Ammoniak in eine concentrirte und warme Salicinlöſung zu gießen; hierauf ſetzt man tropfenweiſe dreibaſiſch eſſigſaures Bleioxyd hinzu, welches einen weißen voluminöſen Niederſchlag erzeugt; man hört mit dem Zuſatz des Bleiſalzes auf, wenn ungefähr die Hälfte des Salicins präcipitirt iſt. Der auf einem Filtrum geſammelte und bei Abſchluß von Luft mit gekochtem Waſſer ausgewaſchene Niederſchlag ſtellt die Verbindung des Salicins mit Bleioxyd dar.

Das auf dieſe Weiſe erhaltene Salicinbleioxyd iſt ein weißes, leichtes, dem Stärkmehl ähnliches Pulver. Sein ſüßlicher und zugleich bitterer Geſchmack erinnert an den ſeiner Beſtandtheile. Es iſt löslich in Eſſigſäure und in Kalilauge. Säuren, ſelbſt die ſchwächſten, zerſetzen es mit der größten Leichtigkeit, indem ſie das Salicin, das man bei geeigneter Behandlung kryſtalliſirt erhalten kann, in Freiheit ſetzen. Concentrirte Schwefelſäure ertheilt ihm eine intenſiv rothe Farbe, welche jener, bei Berührung dieſer Säure mit Salicin entſtehenden ähnlich iſt. Beim Erhitzen bis auf 200° verliert das Salicinbleioxyd kein Waſſer.

Das waſſerfreie Salicin beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

C_{42}	1607,24	60,49
H_{24}	149,76	5,63
O_9	900,00	33,88
	2657,00	100,00.

Das Salicinbleioxyd beſteht aus:

1 At. waſſerfreiem Salicin	2657,0 . . .	38,8
3 At. Bleioxyd	4183,5 . . .	61,2
	6840,5	100,0.

Man ſieht, daß dieſes Salz ein Atom waſſerfreies Salicin und drei Atome Bleioxyd enthält.

Das kryſtalliſirte Salicin beſteht aus:

C_{42}	1607,24	55,76
H_{28}	174,72	6,06
O_{11}	1100,00	38,18
	2881,96	100,00.

Es enthält alſo in dieſem Zuſtand zwei Atome Waſſer.

Die Einwirkung der Säuren auf das Salicin iſt theilweiſe von Braconnot unterſucht worden. Dieſer Chemiker hat gefunden, daß das Salicin, wenn es in der Wärme mit ſchwefelſäurehaltigem Waſſer behandelt wird, beim Erkalten der Flüſſigkeit eine Subſtanz liefert, die im Anſehen und in der Kryſtallform vom Salicin abweicht; allein Piria, welcher dieſen Körper einer näheren Unterſuchung unterworfen, hat nicht die mindeſte Verſchiedenheit zwiſchen ihm und dem Salicin ſelbſt entdecken können. Schwefelſäure, Salpeterſäure, die Alkalien ꝛc. verhalten ſich dazu auf dieſelbe Weiſe wie zu Salicin. Endlich giebt ſeine Analyſe folgende Zahlen:

Kohlenſtoff	55,76
Waſſerſtoff	6,06
Sauerſtoff	38,18
	100,00,

welche die nämlichen ſind, die man bei der Analyſe des gewöhnlichen kryſtalliſirten Salicins gefunden hat.

Braconnot hat auch gefunden, daß concentrirtere Schwefelſäure und Salzſäure, wenn man ſie mit Salicin zuſammenbringt, dieſes in eine Art Harz verwandeln, das ſich bei Waſſerzuſatz als weißes Pulver abſetzt; Piria hat daſſelbe Reſultat bekommen und dem erhaltenen Körper den Namen Saliretin gegeben, der an ſeine Natur und ſeinen Urſprung zugleich erinnert. Seine Farbe wechſelt etwas, je nach dem Grade der Reinheit des angewandten Salicins und der Concentration der Säure. Je verdünnter im Allgemeinen die Säure iſt, deſto mehr hat das erhaltene Produkt die Eigenſchaften eines reinen Körpers. Die Bildung deſſelben iſt von jener einer großen Menge Traubenzuckers begleitet. *)

---

*) Das Auftreten des Traubenzuckers unter den Zerſetzungsprodukten des Salicins bietet viel Intereſſe dar. So hat Piria in neueſter Zeit gefunden, daß das Salicin, wenn man es einige Zeit lang mit einer Auflöſung von Synaptas in Berührung läßt, in Traubenzucker und einen andern Körper, das Saligenin zerfällt. Schüttelt man die Flüſſigkeit mit Aether, ſo löst dieſer das Saligenin auf, während der Zucker in der wäſſerigen Löſung bleibt. Das Saligenin kryſtalliſirt beim Verdampfen des Aethers in großen perlmutterglänzenden Tafeln; mit Eiſenoxydſalzen zuſammengebracht, nimmt es eine indigoblaue Farbe an. Verdünnte Säuren verwandeln es

Das Saliretin iſt unlöslich in Waſſer und in Ammoniak, löslich dagegen in Alkohol, Aether und concentrirter Eſſigſäure, aus welchen Auflöſungen es durch Waſſer präcipitirt wird Kali- und Natronlauge löſen das Saliretin ebenfalls auf, aber aus dieſer Auflöſung wird es durch Waſſer nicht niedergeſchlagen. Säuren präcipitiren es in Geſtalt eines weißen gallertartigen Körpers; ſogar die Kohlenſäure übt dieſe Zerſetzung aus.

Von concentrirter Schwefelſäure wird das Saliretin blutroth gefärbt. Concentrirte Salpeterſäure verwandelt es in der Siedhitze in Kohlenſtickſtoffſäure, ohne Bildung von Oxalſäure.

Die Analyſe dieſes Produkts giebt folgende Zahlen:

Kohlenſtoff	72,96
Waſſerſtoff	5,83
Sauerſtoff	21,21
	100,00.

3932. Wirkung des Chlors auf Salicin. Wenn man zu in Waſſer vertheiltem Salicin Chlorgas leitet, ſo löst es ſich auf; gleichzeitig wird die Flüſſigkeit dunkel, ſauer und färbt ſich orangegelb. Bei fortgeſetzter Einwirkung des Chlors tritt ein Zeitpunkt ein, wo ſich die Auflöſung auf einmal trübt,

---

in der Wärme in Saliretin, ohne irgend ein anderes Produkt zu bilden; von oxydirenden Körpern wird es in Salicylwaſſerſtoff und von Salpeterſäure in Pikrinſäure umgeändert. Von concentrirter Schwefelſäure wird es intenſiv roth gefärbt.

Ferner hat Piria beobachtet, daß, wenn man ſehr ſchwache Salpeterſäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Salicin wirken läßt, Salicylwaſſerſtoff entſteht, der mit Zucker zu einer Subſtanz verbunden bleibt, für welche er den Namen Helicin vorgeſchlagen hat, daß aber concentrirtere Salpeterſäure aus Salicin nach einigen Tagen eine kryſtalliſirte Säure bildet, die ein Aeq. Waſſerſtoff mehr enthält als die Indigſäure, folglich die Elemente von Salicylſäure und Unterſalpeterſäure enthält, und daß bei der Behandlung dieſer Säure mit Jod durch Austreten von 2 Aeq. Kohlenſäure und 2 Aeq. Waſſerſtoff und Eintreten von 2 Aeq. Jod ſich wieder eine neue Säure bildet.

Piria gibt an, daß das von ihm entdeckte Helicin ſich ſehr ſchnell in Salicylwaſſerſtoff und Glucos unter dem Einfluß des Synaptas, der Säuren und der Alkalien zerſetzt.

Endlich hat Piria gefunden, daß der weiter unten beſchriebene kryſtalliniſche Körper, der durch Einwirkung des Chlors auf Salicin entſteht, beim Kochen mit verdünnter Salzſäure ſich ebenfalls in Traubenzucker, der aufgelöst bleibt, und in einen rothgefärbten Körper, der alles Chlor enthält und auch durch Behandeln des Saligenins mit Chlor erhalten werden kann, zerſetzt. D. Ueberſ.

indem ſich in der Flüſſigkeit eine gelbe kryſtalliniſche Subſtanz bildet. Dieſe Subſtanz hat, wenn ſie von der Flüſſigkeit durch Filtration getrennt, mit kaltem Waſſer gewaſchen und getrocknet worden, das Anſehen einer gelben, perlmutterglänzenden, aus mikroskopiſchen Kryſtallen beſtehenden Maſſe. Sie iſt wenig löslich in Waſſer und abſolutem Alkohol, löslicher in wäſſerigem Alkohol. Ihr Geruch iſt unangenehm und eigenthümlich. Der Geſchmack iſt pfefferartig und erinnert an den Geruch. Wird ſie in einer Retorte erhitzt, ſo ſchmilzt ſie zuerſt zu einer gelblichen Flüſſigkeit und zerſetzt ſich hierauf. Bei der Deſtillation geht ein ſaures Waſſer über, welches Salzſäure und außerdem eine beinahe farbloſe, ölartige Materie enthält. In der Retorte bleibt Kohle.

Die Analyſe dieſer Subſtanz hat folgendes Reſultat gegeben:

C_{42}	1607,24	42,94
H_{24}	149,76	4,00
Ch_{4}	885,30	23,65
O_{11}	1100,00	29,41
	3742,30	100,00.

Man erſieht hieraus, daß das Salicin unter Einfluß des Chlors 4 At. Waſſerſtoff verliert und dafür 4 At. Chlor aufnimmt.

Wenn man, anſtatt auf die eben angegebene Weiſe zu verfahren, das Gemeng, in welches das Chlor einſtrömt, während der ganzen Dauer der Operation bis auf ungefähr 60° erwärmt, ſo erzeugt ſich eine ölartige, rothe, am Boden ſich anſammelnde Flüſſigkeit. Dieſe neue Subſtanz hat nach dem Erkalten die Conſistenz des Terpenthins; ſie beſitzt, wie die vorhergehende, einen ſcharfen pfefferartigen Geſchmack, iſt in Waſſer und Säuren unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Aether und Alkalien.

Dieſe Subſtanz hat, nachdem ſie durch längeres Stehen neben Schwefelſäure im luftleeren Raume getrocknet worden, folgende Zuſammenſetzung:

C_{42}	1607,24	38,61
H_{17}	106,08	2,55
Ch_{7}	1549,27	37,22
O_{9}	900,00	21,62
	4162,59	100,00.

Bei Betrachtung dieſer Formel ſieht man, daß das Salicin während dieſer Reaction ſich entwäſſert und daß das waſſerfreie Salicin ſeinerſeits unter Einfluß des Chlors 7 Atome Waſſerſtoff verliert, welche durch eine gleiche Zahl Chloratome erſetzt werden.

Salicyl.

3933. Die Einwirkung, welche einige oxydirende Körper auf das Salicin ausüben, gehört beſtimmt zu den merkwürdigſten, welche uns die Chemie darbietet, indem ihre Unterſuchung zu ganz unerwarteten Reſultaten geführt hat.

Man wußte aus Döbereiners Verſuchen über die Bildung der Ameiſenſäure, daß das Salicin ſo wie die größte Zahl bekannter organiſcher Subſtanzen, Ameiſenſäure und Kohlenſäure liefert, wenn man es mit Manganhyperoxyd und verdünnter Schwefelſäure behandelt. Wendet man aber als oxydirendes Agens ein Gemenge von doppeltchromſaurem Kali und Schwefelſäure an, ſo entſteht außer Kohlenſäure und Ameiſenſäure, wie im vorhergehenden Falle, noch eine andere ſehr merkwürdige Subſtanz, welche ſehr große Aehnlichkeit mit den ätheriſchen Oelen beſitzt. Piria hat dieſen Körper Salicylwaſſerſtoff genannt, um die Analogie zu bezeichnen, die zwiſchen ihm und dem Bittermandelöl beſteht. Wir werden ſehen, daß der Salicylwaſſerſtoff ſich wirklich auf dieſelbe Weiſe gegen die meiſten Körper verhält.

Das Salicyl iſt ein hypothetiſches Radikal, welches $C_{28} H_{10} O_4$ zur Formel hat und deſſen Verbindungen alle ein Aeq. Salicyl, verbunden mit einem Aeq. eines anderen Körpers, darſtellen. Da das Benzoyl aus $C_{28} H_{10} O_2$ beſteht, ſo ſieht man, daß dieſe beiden Körper von einander nur durch den Sauerſtoffgehalt verſchieden ſind. Man könnte das Salicyl als ein Bioxyd des Benzoyls, oder auch beide Radikale als zwei verſchiedene Oxydationsſtufen eines Kohlenwaſſerſtoffs, der $C_{28} H_{10}$ zur Formel hätte, betrachten.

Ich habe ſchon vor einigen Jahren die Hypotheſe aufgeſtellt, daß das Benzoyl und die waſſerfreie Benzoëſäure als zwei Oxyde dieſes gedachten Kohlenwaſſerſtoffs, den ich Ben-

zogen genannt habe, betrachtet werden könnten. Das Salicyl und die Salicylſäure würden zwei andere Oxyde des Benzogens ſeyn. Das Benzogen bildet folglich nach dieſer Hypotheſe vier Verbindungen mit Sauerſtoff, und in dieſer Hinſicht läßt es ſich mit den am beſten unterſuchten einfachen Körpern und beſonders mit dem Stickſtoff vergleichen. Die Reihe dieſer Verbindungen würde folgende ſeyn:

$C_{28}\ H_{10}$, Radikal.
$C_{28}\ H_{10} + O$, unbekannt.
$C_{28}\ H_{10} + O_2$, Benzoyl.
$C_{28}\ H_{10} + O_3$, waſſerfreie Benzoëſäure.
$C_{28}\ H_{10} + O_4$, Salicyl.
$C_{28}\ H_{10} + O_5$, waſſerfreie Salicylſäure.

Es iſt gewiß ſehr bemerkenswerth, daß das Benzoyl, welches dem Stickſtoffoxyd entſpricht, wie dieſes eine große Neigung hat, noch mehr Sauerſtoff aufzunehmen, und daß das Salicyl, welches dem ſalpetrigſauren Dampf analog iſt, mit dieſem die Fähigkeit theilt, in Beziehung zu anderen Körpern die Rolle eines Elements zu ſpielen. Alles deutet darauf hin, daß dieſe Aehnlichkeit zwiſchen der ſalpetrigen und Benzoëreihe noch größer werden wird.

3934. **Salicylwaſſerſtoff. Hydrure de salicyle.** Der rohe Salicylwaſſerſtoff bildet ein mehr oder weniger intenſiv roth gefärbtes Oel; ſein aromatiſcher und angenehmer Geruch hat einige Aehnlichkeit mit dem des Bittermandelöles; eine einzige Deſtillation reicht hin, ihm ſeine Farbe zu nehmen. Das rectificirte Oel iſt vollkommen farblos; läßt man es aber in Berührung mit der Luft oder in ſchlecht verſchloßenen Flaſchen, ſo wird es ſchnell roth. Uebrigens werden, die Farbe ausgenommen, die übrigen Eigenſchaften des Oeles bei Berührung mit der Luft nicht geändert. Sein Geſchmack iſt brennend und aromatiſch wie der von ätheriſchen Oelen. Waſſer löst eine ziemliche Menge davon auf, und die wäſſerige Auflöſung beſitzt den Geruch und Geſchmack des Oeles ſelbſt. Es iſt ohne Einwirkung auf Lackmuspapier; mit Eiſenoxydſalzen bringt es eine intenſive und characteriſtiſche violette Färbung hervor. Dieſe Farbe ändert ſich bei Luftabſchluß nicht, durch die Einwirkung

der Luft oder einer Säure wird ſie aber blaßgelb; die Salze vom Eiſenoxydul und von jedem anderen Metall haben keine Einwirkung auf eine wäſſerige Auflöſung des Salicylwaſſerſtoffs.

Aether und Alkohol löſen den Salicylwaſſerſtoff in allen Verhältniſſen auf; durch Waſſer wird er aus dieſen Auflöſungen präcipitirt. Sein ſpecifiſches Gewicht iſt 1,1731 bei einer Temperatur von 13°,5; er kocht bei 196,5° unter einem Druck von 0,m760.

Der Salicylwaſſerſtoff zerſetzt ſchon in der Kälte die kohlenſauren Alkalien. Sehr deutlich geht die Zerſetzung bei gelinder Wärme vor ſich; das Oel wird bald aufgelöst, während ſich Kohlenſäure entwickelt.

Die ätzenden Alkalien verbinden ſich mit Salicylwaſſerſtoff; dieſe Verbindung geht unter Wärmeentwicklung vor ſich, und das Produkt ſcheidet ſich aus der alkaliſchen Lauge ab, wenn dieſe hinreichend concentrirt iſt.

Chlor und Brom üben auf den Salicylwaſſerſtoff eine ſehr energiſche Wirkung aus, welche von bedeutender Temperaturerhöhung und Entwicklung von Salzſäure oder Bromwaſſerſtoffſäure begleitet iſt. Es wird die ganze Subſtanz in Chlor- oder Brom-Salicyl berwandelt.

Jod löst ſich im Salicylwaſſerſtoff reichlich auf, ohne darauf, weder in der Kälte, noch in der Wärme, einzuwirken.

Concentrirte Salpeterſäure greift ihn lebhaft an und verwandelt ihn zuerſt in Nitroſalicyl und hierauf in Kohlenſtickſtoffſäure.

Um den Salicylwaſſerſtoff darzuſtellen, löst man 4 Theile doppeltchromſaures Kali in der gehörigen Menge Waſſers auf und ſetzt 3 Theile gewöhnliche concentrirte Schwefelſäure hinzu. Anderſeits bringt man alles Salicin, welches man verwandeln will, mit der ſechsfachen Gewichtsmenge Waſſers in eine tubulirte Retorte, an welche eine mit kaltem Waſſer umgebene Vorlage gefügt wird. Iſt alles Salicin durch Beihülfe von Wärme aufgelöst und die Auflöſung dem Siedpunkt nahe, ſo gießt man durch den Tubus der Retorte in kleinen Portionen die Auflöſung des chromſauren Kalis und der Schwefelſäure ein. Bei jedem Zuſatz entſteht eine lebhafte Reaction; das

Gemenge färbt ſich grün durch Bildung von ſchwefelſaurem Chromoxyd; gleichzeitig deſtillirt ein milchiges Waſſer über, welches den Salicylwaſſerſtoff ſuspendirt enthält. Dieſer ſetzt ſich in der Ruhe am Boden der Vorlage ab und kann mittelſt einer Pipette herausgenommen werden.

Ettling hält die Anwendung eines geringen Ueberſchuſſes von Schwefelſäure für nothwendig, um aus Salicin die größtmögliche Ausbeute an Salicylwaſſerſtoff zu erhalten. Er hat folgendes Verhältniß als das vortheilhafteſte gefunden:

3 Theile Salicin,
3 „ ſaures chromſaures Kali,
4½ „ Schwefelſäurehydrat,
36 „ Waſſer.

Das doppeltchromſaure Salz wird mit dem Salicin im gepulverten Zuſtande genau gemengt, in der Retorte mit ⅔ des Waſſers übergoſſen und durch einander geſchüttelt, worauf man die Schwefelſäure mit dem andern ⅓ Waſſer verdünnt, auf einmal zufügt und noch einmal durch einander ſchüttelt. Es ſtellt ſich bald eine gelinde Reaction ein, begleitet von einer ſchwachen Gasentwicklung; zugleich färbt ſich die Flüſſigkeit ſmaragdgrün und erwärmt ſich. Sobald die Reaction vorbei iſt, ſetzt man die Retorte aufs Feuer und erwärmt mäßig. *)

Das mit Schwefelſäure und Manganhyperoxyd behandelte Salicin giebt alſo, wie ſchon erwähnt, nur Kohlenſäure und Ameiſenſäure. Daſſelbe iſt der Fall mit einem Gemenge von Bleihyperoxyd und Schwefelſäure, während man bei Anwen-

*) Zur Darſtellung des Salicylwaſſerſtoffs (Spiräaöls) iſt die Anwendung des Salicins nicht einmal nothwendig, indem nach Wöhlers Erfahrung hierzu auch salicinreiche Weidenrinde gebraucht werden kann. Man kocht dieſe in einem Waſchkeſſel mit Waſſer aus und ſucht mit wiederholt angewandten Portionen neuer Rinde das Waſſer möglichſt zu ſättigen, ſeiht das Decoct durch Leinwand, verdampft es bis zum dünnen Extract, vermiſcht es mit einer angemeſſenen Menge von aufgelöstem ſaurem chromſaurem Kali und Schwefelſäure in dem von Ettling angegebenen relativen Verhältniß und unterwirft die Maſſe der Deſtillation, ſo lange als noch mit dem Waſſer Oel übergeht. Zur Reinigung wird der erhaltene Salicylwaſſerſtoff an ein Alkali gebunden, die Auflöſung durch Abdampfen concentrirt, und das Oel dann durch Deſtillation mit verdünnter Schwefelſäure wieder abgeſchieden. D. Ueberſ.

dung von doppeltchromſaurem Kali ſtatt der Hyperoxyde Sali-cylwaſſerſtoff erhält.

Eine aufmerkſame Unterſuchung der Bedingungen, welchen das Salicin in beiden Fällen unterliegt, führt natürlich dahin, die freie Säure als die Urſache zu betrachten, welche die Natur der Produkte verändert. Behandelt man Salicin mit einer Auflöſung von ſaurem chromſaurem Kali und Schwefelſäure, ſo bildet ſich, in dem Maaße als das chromſaure Salz zerſetzt wird, Kali und Chromoxyd, die ſich in hinreichender und ſogar mehr als hinreichender Menge vorfinden, um die Schwefelſäure zu neutraliſiren. Es entſteht ſchwefelſaures Kali und ſchwefelſaures Chromoxyd, welche auf die organiſche Subſtanz keine Wirkung äußern können, und demnach kann der frei werdende Sauerſtoff als das einzige Element betrachtet werden, welches die Reaction bewirkt. In dem Falle dagegen, wo ſich das Salicin unter dem Einfluß der metalliſchen Hyperoxyde und der Schwefelſäure oxydirt, hindert die Unauflöslichkeit des angewandten Hyperoxydes, daß die Reaction augenblicklich vor ſich gehe, und das Salicin iſt während der ganzen Dauer der Operation der gleichzeitigen Einwirkung des freiwerdenden Sauerſtoffs und der freien Säure ausgeſetzt, welche letztere es, wie wir ſchon gezeigt haben, in Saliretin und in Zucker verwandelt. Dieſe letzteren Produkte bilden, indem ſie ſich ihrerſeits oxydiren, Kohlenſäure und Ameiſenſäure. Im erſteren Falle oxydirt ſich alſo das Salicin; im zweiten wirkt der Sauerſtoff auf das Saliretin und den Zucker.

Dieſen Schluß hat Piria auf folgende Erfahrungen gegründet: 1) weiß man, daß die freien Säuren auf das Salicin wirken und daſſelbe in Saliretin verwandeln; 2) iſt es leicht ſich zu überzeugen, daß das Saliretin nicht die geringſte Spur Salicylwaſſerſtoff liefert, wenn es mit einer Auflöſung von doppeltchromſaurem Kali und Schwefelſäure behandelt wird; 3) deſtillirt man ein Gemeng von Salicin, doppeltchromſaurem Kali und Schwefelſäure, wie bei der Bereitung des Salicylwaſſerſtoffs, nur mit der Aenderung, daß man mehr Säure nimmt, als zur Bildung neutraler Verbindungen mit den Zerſetzungsprodukten des doppeltchromſauren Kalis nöthig iſt, ſo erhält man kaum einige Spuren von Salicylwaſſerſtoff und bis-

weilen ſelbſt gar nichts. Gleichzeitig ſieht man das gebildete Saliretin auf der Flüſſigkeit ſchwimmen, und von dieſem Zeitpunkt an iſt es unmöglich, die geringſte Quantität des Produktes zu erhalten.

Der Salicylwaſſerſtoff iſt, wie ſich ſchon aus ſeinem Namen ergiebt, ſo zuſammengeſetzt, daß man ihn als eine Verbindung von Salicyl mit einem Aequivalent Waſſerſtoff betrachten kann. Iſt die Zuſammenſetzung des Salicyls = $C_{28} H_{10} O_4$, ſo wird die der Waſſerſtoffverbindung = $C_{28} H_{12} O_4$.

Um den Salicylwaſſerſtoff vollkommen waſſerfrei zu erhalten, muß man ihn über geſchmolzenem Chlorcalcium 24 Stunden lang ſtehen laſſen und das abgegoſſene Oel deſtilliren.

Das auf dieſe Weiſe erhaltene Produkt hat bei der Analyſe gegeben:

C_{28}	1070,16	69,26
H_{12}	74,88	4,84
O_4	400,00	25,90
	1545,04	100,00.

Hiernach iſt der Salicylwaſſerſtoff mit der waſſerhaltigen Benzoëſäure iſomer.

Das ſpecifiſche Gewicht ſeines Dampfes iſt 4,276, d. h. genau daſſelbe wie jenes des Benzoeſäurehydratdampfes; jedes Volumen Dampf des Salicylwaſſerſtoffs enthält alſo:

7 Volumen	Kohlendampf . .	= 2,9512
3 „	Waſſerſtoff . . .	= 0,2064
1 „	Sauerſtoff	= 1,1026
1 „	Salicylwaſſerſtoff .	= 4,2602

gerade wie es bei der kryſtalliſirten Benzoëſäure der Fall iſt.

Die Chemie bietet wenige Fälle einer ſo vollkommenen Iſomerie dar, wo zwei gänzlich verſchiedene Subſtanzen neben derſelben Elementarzuſammenſetzung auch daſſelbe Atomengewicht und eine gleiche Verdichtung ihrer Elemente im Dampfzuſtand haben. Wir werden auch noch ſehen, daß die durch Vereinigung des Salicylwaſſerſtoffs mit Baſen entſtehenden Verbindungen dieſelbe Zuſammenſetzung haben wie die entſprechenden, als waſſerfrei angenommenen benzoëſauren Salze.

Der Salicylwaſſerſtoff erleidet von Seiten vieler Körper eine tiefe Veränderung, woraus neue Verbindungen entſtehen,

aber er verbindet ſich nicht unmittelbar mit andern Körpern. Chlor, Brom und Metalloxyde entziehen ihm ein Aequivalent Waſſerſtoff, während ein Aequivalent Chlor, Brom, Metall an die Stelle dieſes Waſſerſtoffs tritt und ſich mit den übrigen Elementen vereiniget. Im Salicylwaſſerſtoff iſt folglich ein Aequivalent Waſſerſtoff vorhanden, welches ſehr leicht durch ein Aequivalent eines anderen Körpers vertreten werden kann, und außer dieſem ein anderer Theil, der ſich weniger veränderlich zeigt und in eine Menge von Verbindungen mit eingeht. Dieſen letzteren hat man als ein dem Benzoyl oder vielmehr dem Cyan analoges Radikal betrachtet und, um ſeinen Urſprug anzudeuten, Salicyl genannt.

Der Salicylwaſſerſtoff wäre alſo eine Verbindung von Salicyl mit einem Aequivalent Waſſerſtoff, und hätte zur Formel $C_{28}\ H_{10}\ O_4,\ H_2$. Dieſer Körper wäre eine wirkliche Waſſerſtoffſäure mit zuſammengeſetztem Radical, wie die Hydrocyanſäure. Die Metalloxyde wirken darauf genau auf dieſelbe Weiſe. Ein Aequivalent Waſſerſtoff der Verbindung verbindet ſich mit dem Sauerſtoff des Oxydes und anderſeits entſteht eine Verbindung des Salicyls mit dem Metall. Man begreift nun, warum die Iſomerie, die zwiſchen der Benzoëſäure und dem Salicylwaſſerſtoff beſteht, in allen ihren ſalzigen Verbindungen ſich wieder findet, oder mit anderen Worten, warum die waſſerfreien benzoëſauren Salze mit den entſprechenden Salicylmetallen iſomer ſind, denn es iſt $C_{28}\ H_{10}\ O_5 + MO = C_{28}\ H_{10}\ O_4 + M$.

Daraus geht hervor, daß der Salicylwaſſerſtoff ſich zur waſſerhaltigen Benzoëſäure gerade ſo verhält, wie die Oxalſäure $C_4\ O_4 + H_2$, nach der Anſicht von Dulong, zu demſelben Körper nach der gegenwärtigen Anſicht, $C_4\ O_3 + H_2\ O$.

Salicylmetalle.

3935. Salicylkalium. Man kann ſich dieſe Verbindung mit der größten Leichtigkeit verſchaffen, denn man braucht nur Salicylwaſſerſtoff mit einer ſehr concentrirten Kalilauge von ungefähr 45° B. zu vermengen. Beim Umrühren des Gemenges mit einem Glasſtabe geſteht das Oel zu einer gel-

ben kryſtalliniſchen Maſſe, die ſich von der überſchüſſigen alkaliſchen Flüſſigkeit leicht abſcheidet. Man preßt ſie ſchnell zwiſchen doppeltem Fließpapier und löst ſie in einer geringen Menge warmen abſoluten Alkohols auf. Beim Erkalten der Auflöſung kryſtalliſirt das Salicylkalium in quadratiſchen Tafeln von großer Regelmäßigkeit.

Das Salicylkalium iſt ſchön goldgelb, fettig anzufühlen, leicht löslich in Waſſer und Alkohol und von alkaliſcher Reaction. Wenn es ganz trocken iſt, ſo verändert es ſich nicht an der Luft, im feuchten Zuſtande aber bedeckt es ſich ſchon nach einigen Minuten mit zuerſt grünen, ſpäter ſchwarzen Flecken. Dieſe Veränderung theilt ſich bald der ganzen Maſſe mit, die zuletzt ſchwarz wie Kienruß wird. Wir werden ſpäter (3937) auf die Natur dieſer Veränderung zurückkommen.

Kohlenſäure verändert weder das trockene noch das feuchte Salicylkalium; aber die meiſten anderen Säuren zerſetzen es und ſcheiden Salicylwaſſerſtoff aus. Seine wäſſerige Auflöſung wird durch Eiſenoxydſalze dunkel violett gefärbt, ohne Niederſchlag; gelb wird es daraus präcipitirt von den Blei-, Silber-, Queckſilberoxydul und Oxyd-, Mangan-, Baryt-Salzen, ꝛc. Das Salicylkalium enthält eine gewiſſe Menge Kryſtallwaſſer, wovon man es ohne theilweiſe Zerſetzung nicht befreien kann. Das beim Erhitzen des Salicylkaliums entweichende Waſſer iſt immer von etwas Salicylwaſſerſtoff begleitet.

Das Salicylkalium muß im waſſerfreien Zuſtande aus einem Aequivalent Salicyl und einem Aequivalent Metall beſtehen. In der That erhält man durch doppelte Zerſetzung unlösliche Salicylmetalle von dieſer Zuſammenſetzung, während die überſtehende Flüſſigkeit ſich gegen Reagenspapiere ganz neutral verhält.

Salicylkalium und Salicylwaſſerſtoff (ſaures Kaliſalz). Dieſe Verbindung wird erhalten durch Auflöſen des vorhergehenden Salzes in Alkohol und Zuſatz von ſo viel Salicylwaſſerſtoff, bis eine Probe davon beim Abkühlen nadelförmige Kryſtalle abſetzt. Durch gehöriges Auswaſchen wird dieſes Salz vollkommen weiß. Es verändert ſich im feuchten Zuſtande an der Luft weniger leicht als das neutrale Salz. Seine Formel iſt:

$C_{28}\ H_{10}\ O_4\ K + C_{28}\ H_{10}\ O_4,\ H_2.$

Das Salicyl bildet mit Natrium den beiden vorhergehenden Salzen analoge Verbindungen.

Salicylammonium. Bringt man Salicylwaſſerſtoff mit concentrirtem Ammoniak in Berührung, ſo geſteht alles zu einer ſchön gelben, kryſtalliniſchen, in Waſſer wenig löslichen Maſſe. Mit gasförmigem Ammoniak treten dieſelben Erſcheinungen ein, nur bildet hier das Salicylammonium gelbe Nadeln. Dieſe Verbindung zerſetzt ſich im luftleeren Raume und auch an freier Luft ſehr raſch, indem ſich Ammoniak entwickelt und das Oel frei wird.

Salicylbaryum. Man kann ſich dieſes Salz durch doppelte Zerſetzung verſchaffen, indem man eine Auflöſung von Chlorbaryum in eine concentrirte Auflöſung von Salicylkalium gießt. Das Salicylbaryum präcipitirt ſich als kryſtalliniſches Pulver von ſchön gelber Farbe. Ein anderes Verfahren beſteht darin, eine Auflöſung von Baryt in der Wärme mit Salicylwaſſerſtoff zu ſättigen, wo das Salicylbaryum beim Erkalten der Flüſſigkeit in gelben Nadel herauskryſtalliſirt. Es iſt in Waſſer, beſonders in kaltem, nur wenig löslich.

Dieſes Salz iſt zuſammengeſetzt aus:

C_{28}	1070,16	40,93
H_{14}	87,36	3,34
O_6	600,00	22,96
Ba	856,88	32,77
	2614,40	100,00.

Das Salicylbaryum enthält zwei Atome Kryſtallwaſſer, wovon man ſich überzeugen kann, wenn man den Verluſt beſtimmt, den das Salz bei 160° in einem trocknen Luftſtrom erleidet.

Salicylblei mit Bleioxyd (baſiſches Bleiſalz). Man erhält dieſe Verbindung durch Vermiſchen einer geiſtigen oder wäſſerigen Auflöſung des Salicylwaſſerſtoffs mit baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd oder Bleizucker mit Zuſatz von Ammoniak. Das Salz ſchlägt ſich aus der weingeiſtigen Löſung nicht ſogleich nieder, ſondern erſt wenn eine gewiſſe Menge davon in der Flüſſigkeit gebildet iſt. Erwärmt man dieſelbe, ſo löst es ſich leicht auf und fällt beim Erkalten in ſchweren, hochgelben Kör-

nern zu Boden. Das kalt präcipitirte ſieht anfangs flockig aus, wird aber mit der Zeit auch etwas körnig, und bei Ueberſchuß von Salicylwaſſerſtoff bilden ſich im Niederſchlag durchſichtige, hochgelbe Kryſtalle. Dieſes Bleiſalz iſt waſſerfrei und ſtellt eine Verbindung von einem Aequivalent Salicylblei mit einem Aequivalent Bleioxyd dar.

Salicylkupfer. Das beſte Verfahren, dieſe Verbindung zu erhalten, beſteht darin, friſch präcipitirtes Kupferoxydhydrat mit einem Ueberſchuß einer Auflöſung von Salicylwaſſerſtoff zu ſchütteln. So wie das Kupferoxydhydrat in die Auflöſung kommt, verändert es ſeine Farbe und wird ſchön grasgrün. Man bringt die Verbindung auf ein Filtrum, waſcht ſie mit etwas Alkohol aus und trocknet ſie im Waſſerbade. Das Salicylkupfer bildet in dieſem Zuſtande ein grünes, ſehr leichtes Pulver, von kupferigem, kaum merklich aromatiſchem Geſchmack, und iſt in Waſſer und Alkohol unauflöslich. Wird es auf einem Platinbleche bei Luftzutritt erwärmt, ſo entwickeln ſich daraus reichliche weiße Dämpfe, wovon ein Theil, indem er ſich auf den kälteren Theilen der Subſtanz verdichtet, ein kryſtalliniſches, aus ſehr kleinen, regenbogenfarbig ſchimmernden Schüppchen beſtehendes Sublimat bildet.

Dieſes Salz enthält:

C_{28}	1070,16	55,50
H_{10}	62,40	3,24
O_4	400,00	20,74
Cu	395,70	20,52
	1928,26	100,00.

Salicylſäure. Acide salicylique.

3936. Um dieſe Säure zu erhalten, wird Salicylwaſſerſtoff mit einem Ueberſchuß von Kali erhitzt. Das Gemeng wird am Anfang rothbraun, entfärbt ſich aber darauf faſt gänzlich. Gleichzeitig entwickelt ſich viel Waſſerſtoffgas, gerade wie aus dem Benzoylwaſſerſtoff bei gleicher Behandlung. Wenn die Waſſerſtoffentwicklung aufgehört hat, nimmt man die Maſſe vom Feuer, löst ſie in Waſſer auf und ſetzt Salzſäure bis zu einem geringen Ueberſchuß hinzu. Die Salicylſäure ſchlägt

ſich ſogleich in kryſtalliniſchen Häufchen nieder, welche ganz das Anſehen der Benzoëſäure haben.

Durch Auflöſen in heißem Waſſer und Erkaltenlaſſen der Flüſſigkeit erhält man ſie vollkommen weiß und kryſtalliſirt.

Dieſe Verbindung kann nach Gerhardt auch durch Erhitzen des Salicins mit überſchüſſigem Aetzkalihydrat bei einer Temperatur von 350° bis 400° erhalten werden. Bei gehörig geleiteter Operation wird das Salicin beinahe ganz in Salicylſäure umgewandelt.

Die Salicylſäure iſt wenig löslich in kaltem, viel leichter löslich in heißem Waſſer und ſehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie iſt ohne Zerſetzung flüchtig und mit der größten Leichtigkeit ſublimirbar. Sie kryſtalliſirt in dieſem Zuſtande in langen, der ſublimirten Benzoëſäure ſehr ähnlichen Nadeln.

Sie beſitzt einen etwas ſüßlichen, den Schlund reizenden Geſchmack; röthet ſtark Lackmus und zerſetzt die kohlenſauren Alkalien unter Kohlenſäureentwicklung. Von concentrirter Schwefelſäure wird ſie in der Kälte nicht verändert; in der Wärme ſchwärzt ſich das Gemeng unter Entwicklung von ſchwefliger Säure. *)

Concentrirte Salpeterſäure verändert ſie in der Kälte nicht; kaum erwärmt man aber das Gemeng, ſo tritt eine ſehr lebhafte Reaction unter Entwicklung ſtarker Dämpfe ein. Anfangs iſt die Flüſſigkeit ſtark gelb gefärbt, nach kurzer Zeit

---

*) Gegen Eiſenoxydlöſungen verhält ſich die Salicylſäure nach Gerhardt wie Salicylwaſſerſtoff; ein Tropfen ſalpeterſaures Eiſenoxyd färbt einen Kryſtall von Salicylſäure ſogleich ſchwarz wie Tinte; wenn die Salicylſäure in Auflöſung iſt, ſo bedarf man kaum einer Spur des Eiſenſalzes, um der Flüſſigkeit eine bläulichrothe Farbe zu ertheilen.

Es iſt ſchon bei der Geſchichte des Phenylhydrats erwähnt worden, daß die Salicylſäure unter dem gleichzeitigen Einfluß der Wärme und einer Baſis 2 Aeq. Kohlenſäure verliert und ſich in Phenylhydrat verwandelt. Auch bei raſcher Deſtillation der Salicylſäuee, beſonders wenn dieſe nicht ganz rein iſt, erhält man Phenylhydrat; ebenſo bildet ſich nach Gerhardt dieſer Körper beim Erhitzen des Saliretins und durch Deſtillation des Salicins ſelbſt mit Kalihydrat, wenn z. B. bei der Darſtellung der Salicylſäure aus Salicin das Gemenge zu ſtark erhitzt wird. Das von Stenhouſe durch Deſtillation des Salicins mit der Hälfte ſeines Gewichts Aetzkalk erhaltene Salicon iſt offenbar nichts anderes als Phenylhydrat, gemengt mit etwas Salicylwaſſerſtoff. Das Phenylhydrat kann durch Chromſäure gut erkannt werden, indem es dadurch ſogleich ſchwarz gefärbt wird. D. Ueberſ.

wird ſie aber blaßgelb. Wird ſie bis zur Syrupsconſistenz eingedampft, ſo wird ſie beinahe farblos. In der Ruhe ſcheiden ſich daraus kleine, gelbe, ſehr bitter ſchmeckende Kryſtalle ab. Die Auflöſung derſelben iſt viel intenſiver gefärbt als die feſte Subſtanz ſelbſt. Dieſes Produkt der Einwirkung der Salpeterſäure auf Salicylſäure iſt Nitroſalicylſäure genannt worden und beſitzt nach Gerhardt die Zuſammenſetzung der Indigoſäure, welche in der That von jener der Salicylſäure nur dadurch verſchieden iſt, daß in dieſer ein Aeq. Waſſerſtoff durch ein 1 Aeq. ſalpetrigſauren Dampfes erſetzt wird. *)

Die Salicylſäure enthält ein At. Waſſer, welches ſie bei der Verbindung mit Baſen verliert. Folglich iſt ihre Formel $C_{28}\ H_{10}\ O_5 + H_2\ O$. Das Reſultat der Analyſe dieſes Körpers iſt übrigens folgendes:

C_{28}	1070,16	61,32
H_{12}	74,88	4,29
O_6	600,00	34,39
	1745,04	100,00.

Das ſalicylſaure Silberoxyd wird dargeſtellt, daß man Salicylſäure mit wäſſerigem Ammoniak kochen läßt und die Flüſſigkeit, nachdem das überſchüſſige Ammoniak verjagt iſt, mit neutralem ſalpeterſaurem Silberoxyd vermiſcht; das ſalicylſaure Silberoxyd wird dabei als weißes unauflösliches Pulver präcipitirt. Es hat nach dem Zerreiben und Trocknen im Waſſerbad bei der Analyſe folgendes Reſultat gegeben:

C_{28}	1070,16	34,70
H_{10}	62,40	2,02
O_5	500,00	16,22
AgO	1451,61	47,06
	3084,17	100,00.

*) Das Brom zerſetzt nach Gerhardts Verſuchen die kryſtalliſirte Salicylſäure, ähnlich wie die rauchende Salpeterſäure und verwandelt ſie in Bromſalicylſäure, welche $C_{28}\ H_{10}\ Br_2\ O_6$ zur Formel hat. Dieſe Säure wird rein dargeſtellt, wenn die anfangs entſtandene harzartige Maſſe in kochendem Waſſer aufgelöst wird. Sie ſetzt ſich beim Erkalten der Flüſſigkeit als weißes, kryſtalliniſches Pulver ab, das in Alkohol leicht löslich iſt und daraus in großen Kryſtallen anſchießt. Die Bromſalicylſäure iſt weniger löslich in Waſſer als die Salicylſäure.

D. Ueberſ.

3937. Läßt man etwas feuchtes Salicylkalium an der Luft ſtehen, ſo verändert es ſich ſchnell, indem es ſich mit zuerſt grünen, dann ganz ſchwarzen Flecken bedeckt. Nach Verlauf von drei bis vier Tagen iſt die ganze Maſſe ſchwarz geworden. Macht man den Verſuch in einem mit Sauerſtoff gefüllten Cylinder, ſo ſieht man das Queckſilber in dem Maaße, als die Reaction vor ſich geht, emporſteigen, endlich verſchwindet der Sauerſtoff gänzlich, ohne daß ſich dafür ein anderes Gas bildet. In einem ſauerſtofffreien Gaſe geht dieſe Veränderung nicht vor ſich. Ebenſo bemerkt man keine Reaction, wenn das Gas und die Subſtanz ganz trocken ſind. Damit die Reaction ſich einſtelle, muß man die Maſſe von Zeit zu Zeit mit einigen Tropfen Waſſer befeuchten.

Wenn die Veränderung beendiget iſt, hat die Subſtanz das Anſehen einer kohligen Maſſe; behandelt man ſie mehrmals mit Waſſer, ſo bleibt ein ſchwarzes, dem Kienruß ähnliches Pulver zurück. Dieſes Pulver iſt geſchmacklos, unauflöslich in Waſſer, leicht löslich in Alkohol, Aether und alkaliſchen Laugen. Gießt man zur alkaliſchen Auflöſung eine Säure, ſo wird die ſchwarze Subſtanz mit allen ihren Eigenſchaften wieder daraus präcipitirt. Sie zerſetzt die kohlenſauren Alkalien unter Kohlenſäureentwicklung. Wird ſie auf einem Platinbleche erhitzt, ſo verbrennt ſie ohne Flamme und ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen. Dieſe Subſtanz hat man ihrer Farbe wegen Melanſäure, acide mélanique genannt.

Das melanſaure Silberoxyd wird erhalten, wenn man überſchüſſige Melanſäure mit Ammoniak digerirt und zur ammoniakaliſchen Auflöſung vollkommen neutrales ſalpeterſaures Silberoxyd ſetzt. Das melanſaure Silberoxyd wird als ſchwarzes, ſchweres Pulver präcipitirt. Die Zuſammenſetzung des melanſauren Silberoxydes ſtimmt mit der Formel $C_{20}\ H_8\ O_5 + AgO$ überein. Man hat in der That:

C_{20}	764,40	27,63
H_8	49,92	1,71
O_5	500,00	18,18
AgO . . .	1451,61	52,48
	2765,93	100,00.

Die freie Säure hat gegeben:

C_{20}	764,40	58,16
H_8	49,92	3,80
O_5	500,00	38,04
	1314,32	100,00.

Prüft man die wäſſerige Auflöſung, die bei der Behandlung der kohligen Maſſe mit Waſſer erhalten wird, um zu erfahren, was aus den anderen Elementen des Salicylkaliums geworden iſt, ſo findet man, daß ſie vollkommen neutral reagirt und nur eſſigſaures Kali enthält; da anderſeits die Menge der erzeugten Säure gerade ſo viel beträgt, um ein neutrales Kaliſalz zu bilden, ſo geht daraus hervor, daß für jedes Atom Salicylkalium ſich ein Atom Eſſigſäure bilden mußte. Wenn man zu einem Atom Salicylkalium 3 Atome Sauerſtoff und die Elemente von 2 Atomen Waſſer rechnet, ſo hat man in der That 1 Atom Melanſäure und 1 Atom eſſigſaures Kali. Dieſe Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_{28}\ H_{10}\ O_4,\ K + O_3 + H_4\ O_2 = C_{20}\ H_8\ O_5 + C_8\ H_6\ O_3 + K\ O.$$

Chlorſalicyl. Chlorure de salicyle.

3938. Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur Chlorgas in Salicylwaſſerſtoff, ſo entſteht eine ſehr lebhafte Reaction, welche von reichlicher Salzſäureentwicklung begleitet iſt. Die Flüſſigkeit erwärmt ſich ſtark und nimmt eine gelbliche Farbe an. Kühlt man ſie ab, nachdem ſich keine Salzſäure mehr entwickelt, ſo geſteht alles zu einer gelblichen kryſtalliniſchen Maſſe. Durch Auflöſen dieſer Maſſe in Alkohol erhält man vollkommen reines und farbloſes Chlorſalicyl in rechtwinkligen, perlmutterartigglänzenden Tafeln.

Das Chlorſalicyl iſt in Waſſer und Säuren unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Aether und fixen Alkalien, und zwar in letzteren mit ſtark gelber Farbe. Säuren präcipitiren aus dieſer Auflöſung unverändertes Chlorſalicyl. In dieſer Beziehung iſt dieſer Körper völlig vom Chlorbenzoyl verſchieden, welcher ſich unter gleichen Umſtänden unmittelbar in Benzoëſäure verwandelt. Das Chlorſalicyl wird auch nicht durch lange

fortgeſetztes Kochen mit ſehr concentrirter Kalilauge zerſetzt, denn wenn man in dieſe Auflöſung reine Salpeterſäure gießt, ſo präcipitirt ſich Chlorſalicyl, und in der filtrirten Flüſſigkeit findet man durch Zuſatz von ſalpeterſaurem Silberoxyd kein Chlorkalium.

Wird Chlorſalicyl auf einem Platinbleche erhitzt, ſo ſchmilzt es zu einer farbloſen Flüſſigkeit und verflüchtiget ſich. Beim Entzünden ſeines Dampfes brennt es mit grün eingefaßter Flamme; wird es in einem verſchloſſenen Gefäße erhitzt, ſo verflüchtiget es ſich beinahe ohne Rückſtand und verdichtet ſich an den kälteren Stellen zu einem ſchneeweißen, aus langen Nadeln beſtehenden Sublimat. Schwefelſäure löst das Chlorſalicyl in der Kälte zu einer gelben Flüſſigkeit auf, aus der es durch Waſſer wieder präcipitirt wird. Es hat einen pfefferartigen Geſchmack und unangenehmen Geruch. Das Reſultat der Analyſe dieſes Körpers iſt folgendes:

C_{28}	1070,16	54,18
H_{10}	62,40	3,16
O_4	400,00	20,25
Ch_2	442,65	22,41
	1975,21	100,00.

Das Chlorſalicyl verbindet ſich direct mit Alkalien und Metalloxyden. Die Verbindung mit Kali erhält man durch Auflöſen von Chlorſalicyl in der geringſten Menge heißer Kalilauge von 45°. Beim Erkalten der Auflöſung kryſtalliſirt die Verbindung in rothen, ſtrahlenförmig gruppirten Schuppen.

Die Barytverbindung erhält man durch doppelte Zerſetzung aus der vorhergehenden. Sie hat das Anſehen eines gelben, kryſtalliniſchen Pulvers und beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

C_{28}	1070,16	36,50
H_{10}	62,40	2,12
O_4	400,00	13,66
Ch_2	442,65	15,09
Ba	956,88	32,63
	2932,09	100,00.

Das Ammoniak ſcheint ſich nicht direct mit dem Chlorſalicyl zu verbinden, aber es übt darauf eine ſehr merkwürdige Wirkung aus, die wir beſonders beſchreiben wollen.

Bromſalicyl. Das Bromſalicyl erhält man beim Zuſammenbringen von Brom mit Salicylwaſſerſtoff. Das Gemeng erwärmt ſich unter ſtarker Entwicklung von Bromwaſſerſtoffſäure. Beim Erkalten geſteht alles zu einer kryſtalliniſchen Maſſe, die man durch Kryſtalliſation aus Alkohol reiniget. Das Bromſalicyl kryſtalliſirt in ganz farbloſen kleinen Nadeln. Seine Eigenſchaften ſind von jenen des Chlorſalicyls durchaus nicht verſchieden, und gegen fixe Alkalien und Ammoniak verhält es ſich genau auf dieſelbe Weiſe wie dieſes.

Es enthält:

C_{28}	1070,16	42,62
H_{10}	62,40	2,48
O_4	400,00	15,94
Br_2	978,31	38,96
	2510,87	100,00. *)

3939. **Salhydramid. Salicylimid.** Dieſer Körper wird erhalten, wenn man Salicylwaſſerſtoff in ſeinem drei- bis vierfachen Volumen kalten Alkohols löst und dazu ebenſoviel wäſſeriges Ammoniak fügt, als man Salicylwaſſerſtoff genommen hat. Es bilden ſich ſehr ſchnell gelblichweiße Spießchen, von welchen die Flüſſigkeit zuletzt faſt ſtarr wird. Beim gelinden Erwärmen löst ſich alles wieder klar auf, und es ſetzen ſich beim Erkalten Kryſtalle ab, welche **Ettling** Salicylimid genannt hat und die wir Salhydramid nennen wollen. Nimmt man weniger Alkohol, oder ſetzt man zur warmen und

---

*) **Löwig** hat die Erfahrung gemacht, daß bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf Salicylwaſſerſtoff außer obigen Verbindungen noch andere erhalten werden, welche mehr Chlor und Brom enthalten, daß namentlich bei der Behandlung einer wäſſerigen Auflöſung von Salicylwaſſerſtoff mit der gehörigen Menge von Chlor und Brom Verbindungen entſtehen, deren Zuſammenſetzung durch die Formeln $C_{28}\ H_8\ O_4\ Ch_4$ und $C_{28}\ H_8\ O_4\ Br_4$ ausgedrückt werden kann.

Durch die Einwirkung von Schwefelwaſſerſtoff auf eine erwärmte und mit etwas Ammoniak verſetzte weingeiſtige Auflöſung von einfach- und doppelt Bromſalicyl entſtehen durch Waſſer präcipitirbare, amorphe, harzähnliche Körper, wovon nach **Heerleins** Analyſe der eine aus $C_{28}\ H_{10}\ O_2\ S_2\ Br_2$ und der andere, aus doppelt Bromſalicyl ſich bildende aus $C_{28}\ H_8\ O_2\ S_2\ Br_4 + H_4\ S_2$ beſtehen ſoll.

D. Ueberſ.

klaren Flüſſigkeit Waſſer, bevor ſich daraus Kryſtalle abſetzen, ſo trübt ſich das Gemeng, und es präcipitirt ſich ein bräunlich gelbes Oel, welches ſich nach einiger Zeit in Kryſtalle von Salhydramid verwandelt.

Dieſe Subſtanz iſt in kaltem Weingeiſt ſchwer löslich; in etwa 50 Theilen heißen Alkohols aber löst ſie ſich ziemlich ſchnell auf. Die Auflöſung beſitzt eine ſtark alkaliſche Reaction. Waſſer ſcheint das Salhydramid nicht aufzulöſen. Beim Trocknen im Waſſerbade verliert es nichts von ſeinem Gewicht; bei 300° ſchmilzt es zu einer braungelben Maſſe und giebt ein äußerſt leichtes weißes Sublimat. In ſtärkerer Hitze wird es verkohlt. Unter Einfluß der Säuren und Alkalien liefert das Salhydramid Salicylwaſſerſtoff und Ammoniok. Dieſe Verbindung bildet ſich auf dieſelbe Art wie das Hydrobenzamid. Sie hat zur Formel:

C_{28}	1070,16	73,14
H_{12}	75,00	5,12
$Az\frac{4}{3}$	118,00	8,20
O_2	200,00	13,54
	1463,16	100,00.

Die Bildung des Salhydramids läßt ſich in der That durch folgende Gleichung erklären:

$$3(C_{28}\ H_{12}\ O_4) + 2(Az_2\ H_6) = 3(C_{28}\ H_{12}\ Az\tfrac{4}{3}\ O_2) + 6H_2O.$$

Salhydramidkupfer. Man erhält dieſe Verbindung, wenn man eine erkaltete, ſehr verdünnte Auflöſung von Salhydramid mit eſſigſaurem Kupferoxydammoniak vermiſcht. Die Flüſſigkeit färbt ſich augenblicklich ſmaragdgrün, und ſcheidet bald ſmaragdgrüne, ſehr glänzende Blättchen aus, während ſich die Flüſſigkeit entfärbt.

Erwärmt man dieſes Produkt mit concentrirten Säuren, ſo bildet ſich ein Kupfer- und ein Ammoniakſalz, während Salicylwaſſerſtoff frei wird.

Kali und Schwefelwaſſerſtoff zerſetzen das Salhydramid-Kupfer ſelbſt nach mehrſtündiger Einwirkung nur unvollſtändig.

Dieſes Salz hat zur Formel:

$$C_{84}\ H_{56}\ Az_6\ O_8,\ 3\,CuO.$$

Nach dieſer Formel würde ſich das Salhydramidkupfer auf die Weiſe bilden, daß 1 Atom Salhydramid ſich mit 1 Atom Ammoniak und 3 Atomen Kupferoxyd zerſetzt und drei Atome Waſſer in Freiheit ſetzt.

Das Salhydramideiſen entſteht beim Vermiſchen einer mit Weinſteinſäure vermiſchten Eiſenchloridlöſung in Waſſer mit einer mit Ammoniak verſetzten weingeiſtigen Auflöſung von Salhydramid. Im Augenblick ſeiner Bildung ſtellt es rothe Flocken dar, die nach und nach glänzend und körnig werden.

Dieſes Salz hat zur Formel:

$$C_{84}\ H_{36}\ Az_6\ O_3,\ Fe_2\ O_3.$$

Salhydramidblei. Es ſcheint zwei Verbindungen von Salhydramid mit Bleioxyd zu geben.

Die eine Verbindung entſteht, wenn man eine neutrale Auflöſung von eſſigſaurem Bleioxyd mit dem zehnfachen Volumen Alkohol vermiſcht, und, nachdem man ihr etwas Ammoniak zugeſetzt hat, eine Auflöſung von Salhydramid in ammoniakaliſchem Weingeiſt ſo lange hineingießt, als der anfangs entſtandene Niederſchlag ſich wieder in der heißen Flüſſigkeit auflöst. Beim Erkalten präcipitirt ſich ein körniges Pulver, welches nach dem Waſchen mit kaltem Alkohol und Trocknen wie ein dunkleres Chromgelb ausſieht.

Die zweite Verbindung erhält man, wenn Salhydramid mit wäſſerigem Ammoniak vermiſcht und dann mit einer Auflöſung von eſſigſaurem Bleioxyd kalt präcipitirt wird. Sie iſt hellgelb, flockig und wird beim Reiben ſehr elektriſch.

3940. Chloroſamid. Läßt man entwäſſertes Ammoniakgas über gleichfalls waſſerfreies Chlorſalicyl ſtreichen, ſo wird das Gas abſorbirt und die Chlorverbindung färbt ſich gelb. In ſehr kurzer Zeit findet man ſie in eine gelbe harzartige Maſſe umgewandelt. Gleichzeitig legt ſich am Ende der Röhre, woraus das Gas entweicht, Waſſer in der Form von Thau an. Damit die Einwirkung vollkommen vor ſich gehe, muß man die Maſſe von Zeit zu Zeit herausnehmen, zerreiben und von neuem der Einwirkung des Ammoniakgaſes ausſetzen. Iſt dieſe Behandlung beendiget, ſo löst man die herausgenommene gelbe Maſſe in waſſerfreiem Alkohol, oder noch beſſer in warmem

und waſſerfreiem Aether auf. Man erhält beim Erkalten ſchöne gelbe Kryſtalle, welche das Licht regenbogenfarbig zurückwerfen. Piria hat den auf dieſe Weiſe gereinigten Körper Chloroſamid genannt.

Wenn man ihn vor der Kryſtalliſation mit kaltem Waſſer wäſcht, ſo löst ſich kein Salmiak daraus auf, indem in der wäſſerigen Flüſſigkeit ſalpeterſaures Silberoxyd keine Reaction bewirkt. Das rohe und das durch Kryſtalliſation gereinigte Produkt geben bei der Analyſe daſſelbe Reſultat, woraus man ſchließen kann, daß der bei der Einwirkung des Ammoniakgaſes auf Chlorſalicyl entſtehende Körper eine gleichartige und einzige Verbindung iſt. Daraus geht hervor, daß das Ammoniak dem Chlorſalicyl Sauerſtoff und nicht Chlor entzieht, denn es bildet ſich Waſſer und nicht ſalzſaures Ammoniak.

Das Chloroſamid iſt eine gelbe in kleinen Schuppen kryſtalliſirte, geſchmackloſe, in Waſſer faſt unauflösliche Subſtanz. Das Waſſer wird indeſſen bei längerer Berührung damit gelb. Es iſt löslich in Alkohol und Aether, beſonders mit Beihülfe der Wärme. Waſſerfreier Alkohol löst es ohne Veränderung auf, allein wäſſeriger Alkohol entwickelt in der Wärme daraus Ammoniak.

Das Chloroſamid beſitzt außerdem die Eigenſchaft, die Körper wieder zu bilden, aus welchen es entſtanden iſt, d. h. Ammoniak und Chlorſalicyl, indem es die Elemente von Waſſer aufnimmt. Um dieſe Umwandlung zu bewerkſtelligen, braucht man es nur in einer ſauren oder alkaliſchen Flüſſigkeit zu erwärmen. Geſchieht dieß in einer etwas langen verkorkten Röhre, ſo bildet ſich bei Anwendung einer Säure ein Ammoniakſalz und am obern Theil der Röhre condenſirt ſich Chlorſalicyl als kryſtalliniſches Sublimat. Bei Anwendung einer Baſis entwickelt ſich Ammoniak und das Chlorſalicyl bleibt mit dem Alkali verbunden.

Die Analyſe des Chloroſamids führt zur Formel:

C_{28}	1070,16	56,52
H_{10}	62,40	3,30
O_2	200,00	10,57
$Az\frac{4}{3}$	118,00	6,23
Ch_2	442,65	23,38
	1893,21	100,00.

Bromoſamid. Auf Bromſalicyl wirkt das Ammoniak genau auf dieſelbe Weiſe wie auf Chlorſalicyl; es bildet ſich Waſſer und Bromoſamid, deſſen Zuſammenſetzung jener des Chloroſamids entſpricht. Dieſe beiden Stoffe ſind in ihren Eigenſchaften und in ihrem Verhalten einander ſo ähnlich, daß es beinahe unmöglich iſt, ſie anders als durch die Analyſe zu unterſcheiden. Daher wird es hinreichend ſeyn, hier nur die Zuſammenſetzung des Bromoſamids anzuführen:

C_{28}	1070,16	44,06
H_{10}	62,40	2,56
O_2	200,00	8,25
$Az_{\frac{4}{3}}$	118,00	4,86
Br_2	978,31	40,27
	2428,87	100,00.

3941. Spiräaöl. **Huile de spiraea.** Die Geſchichte des Salicyls, welche ſchon ſo viel Intereſſe darbietet, gewinnt noch viel mehr daran, wenn man hinzufügt, daß der Salicylwaſſerſtoff identiſch iſt mit dem ätheriſchen Oel der Blüthen von **Spiraea Ulmaria**.

Pagenſtecher in Bern hat zuerſt die Aufmerkſamkeit der Chemiker auf die ſonderbaren Eigenſchaften dieſes Oeles gelenkt.

Deſtillirt man die Spiräablüthen, ſo erhält man ein Waſſer, welches eine wirkliche Auflöſung von Salicylwaſſerſtoff darſtellt, außerdem aber noch einige andere Subſtanzen enthält, die man leicht entfernen kann und welche die Eigenſchaften des Salicylwaſſerſtoffs nicht unkenntlich machen.

In der That färbt dieſes Waſſer, wenn es gehörig viel Oel aufgelöst enthält, die Eiſenoxydſalze, bildet mit Kupferoxydhydrat Salicylkupfer, giebt mit Chlor Chlorſalicyl und zeigt ſich mit einem Wort ganz gleich mit einer Auflöſung von Salicylwaſſerſtoff.

Das aus dieſem deſtillirten Waſſer ſich abſcheidende Oel beſteht wirklich beinahe ganz aus Salicylwaſſerſtoff. Indeſſen iſt es immer noch mit ungefähr $\frac{1}{30}$ eines dem Terpenthinöl analogen Oeles gemiſcht.

Wir wollen hier noch beifügen, daß das Spiräaöl in den Blüthen dieſer Pflanze nicht präexiſtirt. Alkohol löst keine

Spur von Oel daraus auf, obwohl er ein Produkt aufnimmt, welches dem Geruch der Blüthen beſitzt.

Allein dieſes Produkt, welches bei der Deſtillation des Alkohols zurückbleibt, wird durch Eiſenchlorid nur gelbroth gefärbt und durch Barytwaſſer nicht getrübt, was die Abweſenheit des Oeles beweiſt, obgleich dieſes Produkt mit Kupferoxydhydrat eine grüne, aber kryſtalliniſche und auflösliche Verbindung bildet, Eigenſchaften, welche der Salicylwaſſerſtoff ebenfalls nicht beſitzt.

Ein noch weiteres Studium des Salicylwaſſerſtoffs verſpricht demjenigen, der es unternehmen möchte, eine reichliche Ernte. Vielleicht gelingt es bald, die in dieſer Reihe noch fehlenden Verbindungen C_{28} H_{10} O und C_{28} H_{10} O, zu bilden.

Vielleicht gelangt man auch bald zur Iſolirung der Verbindung C_{28} H_{10}, welche in allen dieſen, unter ſich ſo gut zuſammenhängenden Körpern die nämliche Rolle ſpielt wie der Stickſtoff in den ſtickſtoffhaltigen Verbindungen der unorganiſchen Natur.

Aetheriſches Oel von Gaultheria procumbens.

(Zuſatz.)

Cahours, Ann. d. Ch. u. Pharm. XLVIII, 60. — Procter, Ann. d. Ch. und Pharm. XLVIII, 66.

Dieſes Oel, welches in Amerika vielfältig zur Aromatiſirung der Syrupe verwendet wird und in neuerer Zeit im Parfumeriehandel unter dem Namen Wintergrün-Oel vorkommt, wird aus dem canadiſchen Thee oder der Gaultheria procumbens, einer in Neu-Jerſey in großer Menge wachſenden und zur Familie der Ericeen gehörigen Pflanze erhalten. Das im Handel vorkommende Oel beſitzt eine mehr oder weniger rothe Farbe, wird aber bei der Rectification farblos. Das mehrmals deſtillirte Oel iſt ſchwerer als Waſſer, hat ein ſpecifiſches Gewicht von 1,173 und iſt in Waſſer ſehr wenig löslich, aber doch genug, um ihm ſeinen brennenden, aromatiſchen Geſchmack und ſeinen Geruch mitzutheilen. Mit Alkohol und Aether miſcht es ſich in allen Verhältniſſen. Dieſes Oel beſteht

faſt ganz aus einer Verbindung, die bei 224° ſiedet, ohne eine Zerſetzung zu erleiden und folgende Zuſammenſetzung beſitzt:

C_{32}	1200,00	63,25
H_{16}	100,00	5,26
O_6	600,00	31,59
	1900,00	100,00.

Dieſe Zuſammenſetzung ſtimmt mit jener des ſalicylſauren Methyloxydes überein, nämlich $C_{32}\ H_{16}\ O_6 = C_{28}\ H_{10}\ O_5 + C_4\ H_6\ O$.

In der That iſt dieſes Oel mit dem ſalicylſauren Methylen ganz identiſch, und zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in Holzgeiſt, welcher ſich verflüchtiget, und in Salicylſäure, die mit Kali verbunden zurückbleibt.

Behandelt man das natürliche Oel der Gaultheria oder ſalicylſaures Methyloxyd mit rauchender Salpeterſäure, ſo erhöht ſich die Temperatur beträchtlich; es entwickeln ſich kaum ſalpetrige Dämpfe, und die Flüſſigkeit erſtarrt bald zu einer Kryſtallmaſſe, welche nach dem Waſchen mit Waſſer und nach mehrfachen Kryſtalliſationen aus Alkohol gelblich weiße, äußerſt feine Nadeln darſtellt. Dieſe Verbindung hat folgende Zuſammenſetzung:

C_{32}	1200,0	48,69
H_{14}	87,5	3,55
Az_2	177,0	7,19
O_{10}	1000,0	40,57
	2464,5	100,00.

Dieſe Formel läßt ſich zerlegen in $C_{28}\ \overset{H_8}{N_2}\ \overset{O_5}{O_4} + C_4\ H_6\ O$, wonach ſich die Verbindung als indigſaures Methyloxyd betrachten ließe.

Chlor und Brom ſcheinen dagegen auf den baſiſchen Beſtandtheil des Oeles einzuwirken; die entſtehende Bromverbindung hat zur Formel

$C_{32}\ H_{12}\ Br_4\ O_6$, die ſich in $C_{28}\ H_{10}\ O_5$, $C_4\ \overset{H_2}{Br_4}\ O$

zerlegen läßt. Deſtillirt man die entſtehende chlorhaltige Verbindung mit Cyanqueckſilber, ſo erhält man Queckſilberchlorid und eine weiße, ſublimirte Verbindung, die wahrſcheinlich Cyan an der Stelle des Chlors enthält. Jod löst ſich in dem Oel auf, ohne eine Veränderung deſſelben hervorzubringen.

Das Oel der Gaultheria procumbens oder das ſalicylſaure Methyloxyd, welches durch Deſtillation von Salicylſäure mit einem Gemiſch von concentrirter Schwefelſäure und Holzgeiſt erhalten wird, verhält ſich, obſchon es eine neutrale Verbindung darſtellt, doch wie eine Säure. Es

bildet, mit ätzendem Kali oder Natron behandelt, in Waſſer und Alkohol lösliche, kryſtalliſirbare Verbindungen, woraus ſich auf Zuſatz einer Säure das Oel unverändert abſcheidet; erſt den folgenden Tag verwandelt ſich das Ganze in Salicylſäure, die man durch Behandeln der in Waſſer gelöſten Maſſe mit verdünnter Salzſäure rein darſtellen kann.

Mengt man in einer verſchließbaren Flaſche 1 Volumen ſalicylſaures Methyloxyd (Oel der Gaultheria) mit 5 bis Vol. Ammoniakflüſſigkeit, ſo löst ſich das Oel allmählich auf. Beim Abdampfen der Flüſſigkeit erhält man Kryſtallnadeln, welche unter 100° ſchmelzen und deſtillirbar ſind. In kaltem Waſſer ſind ſie kaum löslich, in ſiedendem löſen ſie ſich leicht mit ſtark ſaurer Reaction auf. Ihre Zuſammenſetzung wird ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{28}\ H_{14}\ Az_2\ O_4.$$

Dieſer Körper, hinſichtlich ſeiner Zuſammenſetzung identiſch mit der Anthranilſäure, welche durch Einwirkung von Kali auf Indigo entſteht, iſt das Salicylamid, welches in der That durch Einwirkung ſtarker Baſen und Säuren in Salicylſäure und Ammoniak zerfällt.

Die Reaction des Ammoniaks auf ſalicylſaures Methyloxyd kann durch folgende Gleichung verſinnlichet werden:

$$C_{28}\ H_{10}\ O_5,\ C_4\ H_6\ O + Az_2\ H_6 = C_4\ H_6\ O,\ H_2\ O + C_{28}\ H_{10}\ O_4,\ Az_2\ H_4,$$

d. h. es bildet ſich neben Salicylamid Holzgeiſt oder Methyloxydhydrat.

Das Salicylamid kann nicht durch Einwirkung der Wärme auf ſalicylſaures Ammoniak erhalten werden, denn unterwirft man neutrales ſalicylſaures Ammoniak der trocknen Deſtillation, ſo wird das Salz nach Gerhardts Verſuchen unter Ammoniakverluſt zuerſt ſauer, es bläht ſich dann auf und liefert Phenalkohol als ölartige, ätzende Flüſſigkeit und ein Sublimat von kohlenſaurem Ammoniak. Dieſe Zerſetzung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_{28}\ H_{12}\ O_6,\ Az_2\ H_6 = C_4\ O_4,\ Az_2\ H_6,\ C_{24}\ H_{12}\ O_2.$$

Neben dem Phenalkohol tritt bei dieſer Zerſetzung auch etwas Anilin (Phenamid) auf, deſſen Menge indeſſen außerordentlich gering iſt.

Die Einwirkung waſſerfreien Baryts oder Kalkes auf ſalicylſaures Methyloxyd iſt in hohem Grade intereſſant. Läßt man nämlich dieſe Verbindung tropfenweiſe auf erhitzten überſchüſſigen waſſerfreien Kalk oder Baryt fallen, ſo geht ein Oel über, welches identiſch iſt mit dem ſpäter zu beſchreibenden Aniſol (Laurents Dracol) das durch Deſtillation der

Anisſäure (Draconſäure) mit Kalk oder Baryt erhalten wird. Folgende Gleichung drückt dieſe Zerſetzung aus:

$$C_{26}\,H_{10}\,O_6,\ C_4\,H_6\,O + 2BaO = C_{28}\,H_{16}\,O_2\ (\text{Anisol}) + 2\,C_2\,O_2,\ BaO,$$

Das ſalicylſaure Methyloxyd und die Anisſäure ſind alſo zwei iſomere Körper, deren Reactionen unter dem Einfluße der Alkalihydrate ſo verſchieden ſind, während ſie bei der Einwirkung derſelben Baſen im waſſerfreien Zuſtande ein und daſſelbe Zerſetzungsprodukt liefern. Es würde von Intereſſe ſeyn, auch die Produkte zu ſtudiren, welche die Formobenzoïlſäure (Mandelſäure), die mit den vorher genannten Körpern ebenfalls iſomer iſt, unter denſelben Umſtänden liefert.

Indigſäure. Acide indigotique.
(Nitroſalicylſäure. Anilſäure.)

3942. Es iſt hier der Ort, von der Indigſäure, welche offenbar zur Salicylreihe gehört, zu ſprechen. In der That, wenn man in der Salicylſäure ein Aequivalent Waſſerſtoff durch ein Aequivalent ſalpetrigſauren Dampfes erſetzt, ſo erhält man nach Gerhardt eine Verbindung, welche ganz mit der Säure identiſch iſt, die durch die Reaction der Salpeterſäure auf Indigo entſteht.

Dieſe von Fourcroy und Vauquelin entdeckte Säure wurde von dieſen Chemikern für Benzoëſäure gehalten. Sie ſtellt weiße Nadeln dar, die mit dem einen Ende zu ſternförmigen Gruppen verbunden ſind. Sie hat einen ſchwach ſauren, bitteren und zuſammenziehenden Geſchmack; wird ſie vorſichtig erhitzt, ſo ſchmilzt ſie und ſublimirt in weißen Nadeln. Die geſchmolzene Indigſäure kryſtalliſirt in deutlichen ſechsſeitigen Tafeln. Durch die Einwirkung der Wärme wird ſie theilweiſe zerſetzt, und wirft man ſie auf rothglühendes Eiſen, ſo verflüchtiget ſie ſich mit Hinterlaſſung einer Kohle, welche ſchwach verpufft oder mit Ziſchen verbrennt. Bei Zerſetzung der Säure durch trockne Deſtillation entwickelt ſich Kohlenſäure und Stickgas, aber keine Cyanwaſſerſtoffſäure. Die Säure bedarf zur Auflöſung 1000 Theile kalten Waſſers, aber in kochendem Waſſer löst ſie ſich in jedem Verhältniße auf. Die Auflöſung

iſt farblos; ſie röthet Lackmus, färbt die Eiſenoxydſalze roth, verändert aber die Farbe der Eiſenoxydulſalze nicht und präcipitirt nicht die Leimauflöſung. In Alkohol iſt dieſe Säure auflöslich.

Von Salpeterſäure wird ſie in Pikrinſäure verwandelt. Chlor hat keine Wirkung darauf. Sie löst ſich nach Buff mit kupferrother Farbe auf, wenn Waſſerſtoffgas im Entſtehungsmoment damit in Berührung kommt, und nach einiger Zeit ſetzt die Flüſſigkeit bläulichrothe Flocken ab, die einen Stich ins Violette haben.

Die Indigſäure beſteht aus:

C_{28}	1050,0	45,87
H_{10}	62,5	2,72
Az_2	177,0	7,72
O_{10}	1000,0	43,69
	2289,5	100,00.

Dieſe Formel kann zerlegt werden in

$$C_{28}\,H_8\,O_5 + H_2\,O,$$
$$Az_2\,O_4$$

wodurch das weiter oben geſagte beſtätiget wird.

Um die Indigſäure darzuſtellen, gießt man in eine tubulirte, mit Vorlage verſehene Retorte 2 Theile Salpeterſäure von 1,28 ſpec. Gewicht, die zuvor mit dem gleichen Gewichtstheil Waſſer verdünnt worden iſt; man erwärmt die Säure gelinde und ſetzt nach und nach in kleinen Portionen 1 Theil zerriebenen Indigo dazu. Der Indigo wird mit Heftigkeit zerſetzt, ſo daß man bisweilen gezwungen iſt, die Retorte zuletzt aus dem Sandbad zu ziehen. Wenn die Reaction beendiget und die Maſſe erkaltet iſt, ſieht man auf der Oberfläche eine harzige Subſtanz ſchwimmen, welche viele röthlichgelbe Körner von Indigſäure eingeſchloſſen enthält. Man ſammelt dieſes Harz und kocht es mit Waſſer, welches die Säure auflöst. Iſt die Auflöſung erkaltet, ſo ſcheidet man das Harz davon ab, miſcht ſie mit der ſauren Flüſſigkeit in der Retorte und deſtillirt das Gemiſch beider Flüſſigkeiten, bis es ſo weit concentrirt iſt, daß ſich beim Erkalten Kryſtalle abſcheiden. Während dieſer Deſtillation geht ein nach Blauſäure riechendes Waſſer über, das etwas Salpeterſäure und Pikrinſäure enthält. Der an einen

kalten Ort hingeſtellte concentrirte Rückſtand liefert Kryſtalle von Indigſäure und Pikrinſäure, die man in kochendem Waſſer löst. Die Indigſäure kryſtalliſirt während des Erkaltens in feinen Nadeln, während die Pikrinſäure aufgelöst bleibt. Durch Abdampfen der Mutterlauge erhält man eine neue Menge Indigſäure. Zerſetzt man den Indigo mit einer ſehr verdünnten Säure, welche z. B. auf einen Theil rauchender Säure 10 bis 15 Theile Waſſer enthält, und ſetzt man den Indigo nach und nach und ſo lange hinzu, als er ſich noch unter Gasentwicklung auflöst, ſo ſoll ſich alles in Indigſäure verwandeln. Indeſſen erſcheint beim Abdampfen der Flüſſigkeit die harzige Subſtanz in Geſtalt rother Tropfen, deren Menge zunimmt, allein dieſes Harz tritt doch in geringerer Menge auf als beim erſten Verfahren. Die Indigſäure ſetzt ſich aus der, zuvor von der harzigen Subſtanz befreiten ſauren Flüſſigkeit in blaßgelben Nadeln ab, welche noch keine reine Säure ſind, ſondern noch etwas Harz und Pikrinſäure enthalten.

Um die Indigſäure zu reinigen, löst man ſie in kochendem Waſſer auf und ſetzt zur Auflöſung friſch präcipitirtes kohlenſaures Bleioxyd in kleinen Portionen, bis die Flüſſigkeit Bleioxyd aufgelöst enthält. Es wird Harz, Pikrinſäure und ziemlich häufig auch etwas Indigſäure mit dem Bleioxyd präcipitirt, während indigſaures Bleioxyd aufgelöst bleibt. Während des Erkaltens der Auflöſung kryſtalliſirt ein großer Theil des Bleiſalzes heraus, und nach dem Concentriren der Mutterlauge erhält man noch mehr davon. Das gereinigte Bleiſalz wird in kochendem Waſſer aufgelöst, in der Kochhitze durch Schwefelſäure zerſetzt und die Flüſſigkeit heiß filtrirt. Die Indigſäure ſetzt ſich während des Erkaltens in feinen Kryſtallen ab, die im feuchten Zuſtand gelblich ausſehen, nach dem Trocknen aber weiß erſcheinen. Um die Säure vollkommen weiß zu erhalten, muß eine kalt geſättigte Auflöſung von indigſaurem Bleioxyd durch Salpeterſäure zerſetzt werden In dieſem Falle bekommt man nicht allein weiße Kryſtalle, ſondern auch eine farbloſe Mutterlauge.

Die Indigſäure kann auch erhalten werden, wenn kryſtalliſirte Salicylſäure in kleinen Portionen in rauchende Salpeterſäure eingetragen wird, wobei man die Vorſicht anzuwenden

hat, das Gefäß, worin die Reaction vorgenommen wird, abzukühlen; die Säure löst ſich mit leichtem Aufbrauſen und rother Färbung auf. Setzt man zur ſauren Flüſſigkeit Waſſer, ſo ſcheidet ſich eine harzige Subſtanz ab, die nach dem Behandeln mit kochendem Waſſer kryſtalliſirte Nitroſalicylſäure giebt. Dieſe Säure wird durch zwei- bis dreimaliges Umkryſtalliſiren vollkommen rein dargeſtellt.

Indigſaure Salze. Die Indigſäure treibt die Kohlenſäure aus ihren ſalzigen Verbindungen aus. Die indigſauren Salze haben einen minder bitteren Geſchmack als die Säure. Beim Erhitzen verlieren ſie einen Theil ihrer Säure und verbrennen hierauf mit einer Art ſchwacher Detonation ohne Lichtentwicklung, wodurch ſie ſich von den pikrinſauren Salzen, die mit raſcher Detonation verbrennen, unterſcheiden.

Das indigſaure Kali kryſtalliſirt in kleinen orangerothen Nadeln, welche kein Kryſtalliſationswaſſer enthalten. In kaltem Alkohol iſt es wenig löslich, aber in kochendem Alkohol löst es ſich in allen Verhältniſſen. In Waſſer iſt es löslicher als die Indigſäure; die Auflöſung beſitzt eine röthlichgelbe Farbe.

Die Verbindungen der Indigſäure mit Natron, Ammoniak, Strontian, Kalk und Magneſia ſind ſehr löslich und bilden röthlichgelbe Kryſtalle.

Der indigſaure Baryt kryſtalliſirt in ſchönen gelben Nadeln, welche kein Kryſtallwaſſer enthalten.

Mit Bleioxyd bildet die Indigſäure ein neutrales, ziemlich ſchwer lösliches, in kleinen gelben Kryſtallen kryſtalliſirendes Salz. Es wird durch Zerſetzung von neutralem ſalpeterſaurem Bleioxyd mit indigſaurem Ammoniak dargeſtellt. Bedient man ſich einer kochenden Bleiauflöſung, ſo erhält man anderthalb baſiſches indigſaures Bleioxyd in ſehr feinen dunkelgelben Kryſtallen. Das mit Ammoniak behandelte neutrale Salz giebt ein gelbes Pulver, welches das zweifach baſiſche Salz darſtellt.

Das indigſaure Eiſenoxyd löst ſich mit rother Farbe in Waſſer auf und kryſtalliſirt in dunkelrothen, faſt ſchwarzen Nadeln. Es löst ſich langſam in kaltem Waſſer auf. Die geſättigte Auflöſung iſt blutroth wie jene vom Eiſenſulfocyanid;

eine ſehr geringe Menge Indigſäure iſt ſchon hinreichend, um die Auflöſung eines Eiſenoxydſalzes roth zu färben.

Das indigſaure Kupferoxyd iſt in kaltem Waſſer wenig löslich. Kochendes Waſſer löst davon ein wenig mehr und läßt den Ueberſchuß während des Erkaltens als grüne Flocken fallen.

Indigſaures Queckſilberoxydul bildet einen gelben, in heißem Waſſer auflöslichen Niederſchlag.

Indigſaures Silberoxyd. Es iſt in heiſſem Waſſer etwas löslich, kann aber durch doppelte Zerſetzung erhalten werden. Dieſes Salz iſt gelb, waſſerfrei und erhält ſich in der Kälte gut, allein durch anhaltendes Kochen wird es zerſetzt und Silber daraus reducirt. Wird es heiß bereitet, so kryſtalliſirt es beim Erkalten der warmen Auflöſung in hellrothen Nadeln.

Populin. Populine.

Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. XLIV, 296; auch Pogg. Annal. XX, 60.

3943. Braconnot hat mit dem Namen Populin einen Stoff bezeichnet, den er in der Espenrinde gefunden hat, der aber von den Blättern dieſer Pflanze in größerer Menge geliefert wird. Um ihn darzuſtellen, braucht man nur dieſe Blätter mit Waſſer zu kochen und in die Abkochung baſiſch eſſigſaures Bleioxyd zu gießen, wodurch ein ſchön gelber Niederſchlag entſteht. Man filtrirt die Flüſſigkeit und dampft ſie zur Conſiſtenz eines klaren Syrups ein; beim Erkalten ſetzt ſich das Populin als kryſtalliniſcher, ſehr voluminöſer Niederſchlag ab, welchen man zwiſchen Leinwand ſtark auspreßt. Man erwärmt ihn darauf mit etwa dem 160 fachen ſeines Gewichts Waſſer und etwas Knochenkohle, und filtrirt die kochende Löſung, welche nun augenblicklich zu einem Brei von lauter ungemein zarten, ſeidenartigen Nadeln geſteht. Dieſe Subſtanz ſtellt, nachdem die Flüſſigkeit davon abgetropf und ſie auf Fließpapier getrocknet iſt, eine ſehr leichte, ſchneeweiße Maſſe dar. Das Populin hat einen ſüßen, dem der Süßholzwurzel ähnlichen Geſchmack. Es erfordert ungefähr 2000 Theile kalten

Waſſers zur Auflöſung. Seine Auflöſung bringt mit den meiſten Salzen keine Veränderung hervor, nur ſcheidet ſich daraus das Populin gänzlich ab, wenn man ſie mit Kochſalz ſättiget.

Das Populin iſt in dem 70fachen ſeines Gewichts an ſiedendem Waſſer löslich. Von kochendem Alkohol erfordert es viel weniger, und die geſättigte Flüſſigkeit geſteht beim Erkalten zu einer kryſtalliniſchen Maſſe. Es löst ſich ſehr leicht in kalter concentrirter Eſſigſäure, ſo wie in Salpeterſäure, und kann daraus zum großen Theil durch Waſſer präcipitirt werden, während der übrige Theil hierauf durch Alkalien niedergeſchlagen wird. Ebenſo verhält es ſich gegen Phosphorſäure; iſt dieſe Säure aber ſehr concentrirt, ſo verwandelt ſie das Populin ſehr ſchnell, ſelbſt in der Kälte, in ein Harz. Uebrigens verhalten ſich die Mineralſäuren bei geringerer oder größerer Verdünnung und Erwärmung genau auf dieſelbe Weiſe zum Populin wie zum Salicin; ſie verwandeln es nämlich ganz in Saliretin.

Mit Salpeterſäure behandelt, liefert das Populin gleich dem Salicin eine große Menge Kohlenſtickſtoffſäure, ohne Zeichen der Gegenwart von Oxalſäure.

Gehörig mit Kali erhitzt, verwandelt ſich das Populin in Oxalſäure.

Wird es für ſich erhitzt, ſo ſchmilzt es zu einer durchſichtigen und farbloſen Flüſſigkeit und brennt hierauf mit Flamme und unter Verbreitung eines aromatiſchen Geruches.

Bei der Deſtillation bläht ſich das Populin auf und giebt ein ölig ausſehendes Produkt, welches beim Erkalten erſtarrt und kryſtalliſirt. Preßt man dieſes zwiſchen Fließpapier, ſo wird ein ſehr ſcharfes empyreumatiſches Oel von ſehr ſtarkem Hagedorngeruch eingeſaugt, und es bleibt eine kryſtalliſirte Subſtanz zurück, welche der Benzoësäure ähnlich iſt.

Phlorhizin. Phlorhizine.

De Koninck, Ann. de Chim. et de Phys. LXI, 151; auch Ann. d. Pharm. XV, 75 u. 258; auch Journ. f. prakt. Chem. VIII, 88. — Peterſen, Ann. d. Pharm. XV, 178. — Stass, Ann. de Chim. et de Phys. LXIX, 367; auch Ann. d Pharm. XXX, 192; auch

Journ. f. prakt. Chem. XVII, 273. — Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. VIII, 100. — Erdmann u. Marchand, Journ. f. prakt. Chem. XV, 302. — Marchand, Journ. f. prakt. Chem. XVI, 374 u. XVII, 306. — Mulder, Ann. d. Pharm. XXIX, 298 und XXXIII, 226; auch Journ. f. pr. Chem. XVII, 298 u. XVIII, 357. — Liebig, Ann. d. Pharm. XXX, 217.

3944. Stass und de Konninck haben den Namen Phlorhizin (Wurzelrindenſtoff) einer Subſtanz gegeben, welche ſie in der Rinde und namentlich in der Wurzelrinde des Apfelbaumes entdeckt haben und welche von Stass ſorgfältig ſtudirt worden iſt. *)

Um das Phlorhizin darzuſtellen, braucht man nur ein wäſſeriges und concentrirtes Decoct der Apfelbaum-Wurzelrinde zu machen, die Abkochung noch ſiedend heiß abzugießen und an einen kühlen Ort zu ſtellen. Beim Erkalten der Flüſſigkeit ſetzt ſich daraus das Phlorhizin in ſeidenartigen, gelblichen Nadeln ab. Durch ein- bis zweimaliges Behandeln mit Waſſer und Thierkohle erhält man es vollkommen rein.

Dieſe Methode gelingt ſehr gut, wenn man nur eine kleine Quantität der Rinde auf einmal in Arbeit nimmt, allein ſie iſt nicht vortheilhaft, wenn man eine große Menge Phlorhizins bereiten will. Die Wurzelrinde des Apfelbaumes enthält nämlich außer dem Phlorhizin mehrere andere Subſtanzen und beſonders einen feſten, farbloſen, unkryſtalliſirbaren Stoff, von äußerſt adſtringirendem Geſchmack, welcher den Sauerſtoff aus der Luft raſch anzieht und ſich in ein rothes, in Waſſer wenig lösliches, in Alkohol leicht lösliches Harz verwandelt, welches die Kryſtalliſation des Phlorhizins zu verhindern im Stande iſt. Dieſer Stoff zerſetzt ſich bei Berührung mit der Luft während der Zeit, die zur Auskochung einer großen Menge Rinde nöthig iſt; auch enthalten die Mutterlaugen eine beträchtliche Quantität dieſes rothen Harzes, wovon in der friſchen Rinde keine Spur vorhanden iſt.

---

*) Das Phlorhizin kommt auch, jedoch in geringerer Menge in der Rinde und beſonders in der Wurzelrinde des Birnen-, Kirſchen- und Pflaumenbaumes vor, aber aus der Rinde des Mandel-, Pfirſich-, Aprikoſen- und Nußbaumes konnte dieſer Stoff nicht erhalten werden. D. Ueberſ.

Man erhält dagegen das Phlorhizin leichter und in größerer Menge durch Behandlung der friſchen oder getrockneten Rinde des Apfelbaums mit ſchwachem Alkohol bei einer Temperatur von 50 bis 60°. Man gießt nach einigen Stunden die Flüſſigkeit ab und trennt davon den Alkohol durch Deſtillation, worauf dann beim Erkalten des Rückſtandes in der Retorte weniger gefärbtes Phlorhizin anſchießt. Wird dieſes noch ein- bis zweimal mit Thierkohle behandelt, ſo erhält man es ganz rein.

Das Phlorhizin iſt feſt, glänzend weiß und verſchieden in ſeinem Anſehen, je nach der Natur der Auflöſung, aus der es kryſtalliſirt. Es bildet ſeidenartige, aus feinen Nadeln beſtehende Büſchel, wenn es ſich aus einer concentrirten Löſung abſetzt; aus einer verdünnten Auflöſung und beim langſamen Erkalten kryſtalliſirt es dagegen in langen, platten, glänzenden und gekrümmten Nadeln. Es hat einen wenig auffallend bitteren und hintennach ſüßlichen Geſchmack. Kaltes Waſſer löst es kaum auf, kochendes aber in jedem Verhältniß. Von Alkohol und Holzgeiſt wird es in großer Menge und bei jeder Temperatur gelöst. Aether, ſelbſt kochender, nimmt nur Spuren davon auf; in einem Gemiſch von Aether und Alkohol iſt es dagegen leicht löslich. Das reine Phlorhizin reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Es beſteht aus:

C_{64}	2448,64	54,2
H_{42}	262,50	5,8
O_{18}	1800,00	40,0
	4511,14	100,0.

Das Phlorhizin verbindet ſich mit Bleioxyd; man braucht nur eine kochende Phlorhizinlöſung in eine Auflöſung von baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd mit der Vorſicht zu gießen, daß in der Flüſſigkeit immer ein großer Ueberſchuß von Phlorhizin bleibt. Es entſteht ein weißer Niederſchlag, der nach dem Auswaſchen mit gekochtem Waſſer und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur ſchwach gelblich ausſieht.

Die in einer kochenden Auflöſung gebildete Verbindung enthält beſtändig dieſelbe Menge Baſis; entſteht ſie aber in Flüſſigkeiten von verſchiedenen Temperaturen, ſo wechſelt die Menge der Baſis zwiſchen 55 und 60 Procent.

Das Phlorhizinbleioxyd hält noch Waſſer zurück, wenn es bei 140° im luftleeren Raume oder in einem trocknen Luftſtrome erhitzt worden iſt. Allein bei 170° geht alles Waſſer weg, was es ohne weitere Zerſetzung verlieren kann. Bei ungefähr 160° nimmt es plötzlich eine dunkelgelbe Farbe an. Es enthält:

C_{64}	2448,64	26,0
H_{30}	187,50	1,9
O_{12}	1200,00	12,9
4 PbO . . .	5578,00	59,2
	9414,14	100,0.

Wird das Phlorhizin einer Wärme von 100° ausgeſetzt, ſo verliert es ſein kryſtalliniſches Anſehen unter gleichzeitigem Verluſt von Waſſer. Bei 106° fängt es an zu ſchmelzen, bei 109° ſchmilzt es vollſtändig; die geſchmolzene Maſſe ſieht wie ein flüſſiges farbloſes Harz aus. Iſt es einmal geſchmolzen, ſo wird es ungeachtet der Temperaturerhöhung wieder feſt. Bei 118° iſt es noch weich; bei 130° aber iſt es ganz hart und hat das Anſehen des arabiſchen Gummi. *). Bei weiterer Erhitzung ſchmilzt es von neuem zwiſchen 158° und 160°. Man kann dann die Temperatur bis auf 200° erhöhen, ohne dabei etwas beſonderes wahrzunehmen.

Bei dieſem Punkt aber geräth das Phlorhizin in lebhaftes Kochen, indem daraus noch Waſſer entweicht, und färbt ſich ſtark dunkelroth. **) Erhöht man die Temperatur bis auf 350°, ſo erhält man die Zerſetzungsprodukte vegetabiliſcher Stoffe.

---

*) Das zwiſchen 100° und 130° erwärmte Phlorhizin verliert nach der Unterſuchung von Staß, von welchem die oben angeführten Analyſen des Phlorhizins und ſeiner Zerſetzungsprodukte gemacht worden ſind, 7,5 Proc. oder 3 Atome Waſſer. Es beſteht alſo aus C_{64} H_{36} O_{15}.

**) Der rothe Körper, der aus dem Phlorhizin unter Waſſerverluſt entſteht, wenn es bis auf 235° erhitzt wird, iſt von Mulder Rufin genannt worden. Er iſt in Alkohol mit tiefer Orangefarbe löslich, in Aether faſt unlöslich; Waſſer löst ihn in der Siedhitze auf, aber unter augenblicklicher Entfärbung; beim Erkalten wird die Auflöſung milchig. Mit concentrirter Schwefelſäure bildet er eine ſchön rothe Auflöſung, die durch Waſſer entfärbt wird. Sättiget man dieſe mit Waſſer vermiſchte Auflöſung mit Kreide, ſo erhält man rufinſchwefelſauren Kalk als ein rothes lösliches Salz. Von Salzſäure wird das Rufin nicht gelöst, von Salpeterſäure aber in gelinder Wärme zerſetzt. Ammoniak und Aetzkali löſen es

Schwefelſäure, Phosphorſäure, Salzſäure, Jodwaſſerſtoffſäure löſen das Phlorhizin, welches auch ihre Concentration ſeyn mag, in der Kälte ohne die geringſte Veränderung auf. Bei verlängerter Einwirkung zerſetzen es dieſe Körper in Traubenzucker und in ein anderes kryſtalliſirbares Produkt, das Phloretin, welches man auch durch Einwirkung aller verdünnten Säuren, Salpeterſäure und Chromſäure ausgenommen, erhalten kann.

Die mit Waſſer verdünnten Mineralſäuren und ſelbſt die Oxalſäure löſen es in der Kälte auf; aber man braucht die ſaure Auflöſung nur ungefähr bis auf 80° oder 90° zu erwärmen, um darin, unter Verluſt ihrer Durchſichtigkeit, einen Niederſchlag von Phloretin hervorzubringen. Wird die rückſtändige ſaure Flüſſigkeit mit einer Baſis neutraliſirt, welche mit der angewandten Säure ein unauflösliches Salz bilden kann, ſo hinterläßt ſie beim Verdampfen Traubenzucker.

---

in der Kälte mit ſchön rother Farbe auf; verdünnte Schwefelſäure ſchlägt es daraus wieder nieder. Mulder hat gefunden, daß ſich das Rufin auch aus Salicin und Phlorhizin durch Einwirkung concentrirter Schwefelſäure auf beide Stoffe bildet, und zwar als Rufinſchwefelſäure aus Salicin bei gewöhnlicher Temperatur und aus Phlorhizin bei ungefähr 30°. Wirkt die Schwefelſäure in höherer Temperatur auf Salicin und Phlorhizin, ſo entſteht eine unlösliche Verbindung der Schwefelſäure mit einem Körper, den Mulder für das eigentliche Braconnot'ſche Rutilin hält und der auch oft gleichzeitig mit dem Rufin auftritt. Wirkt endlich die Schwefelſäure auf Salicin nicht allmählig, ſondern plötzlich ein, indem ſie auf einmal darauf gegoſſen wird, ſo bildet ſich ein olivenfarbiger Körper, der weniger von den Elementen des Waſſers enthält als das Rufin und von Mulder Olivin genannt worden iſt.

Dieſe ſo eben angeführten Verſuche von Mulder und die Thatſache, daß durch die Einwirkung verdünnter Säuren auf Phlorhizin in der Wärme aus dieſem Körper ebenſo gut Traubenzucker und eine harzartige Subſtanz gebildet wird wie aus Salicin, deſſen darauf hin, daß zwiſchen Salicin und Phlorhizin eine innige Beziehung beſteht, welche mit einiger Abänderung der in dieſem Werke für dieſe Stoffe und deren Zerſetzungsprodukte aufgeſtellten Formeln auch von Liebig und Mulder angenommen, von beiden aber auf eine etwas verſchiedene Weiſe erklärt worden iſt. Liebig hält nämlich das Phlorhizin für ein höheres Oxyd als das Salicin, und hat für das kryſtalliſirte Salicin die Formel C_{84} H_{58} O_{22} und für das kryſt. Phlorhizin die Formel C_{84} H_{58} O_{24} berechnet. Mulder hingegen glaubt, daß das Phlorhizin ein höheres Hydrat als das Salicin ſey, und nimmt für das Salicin die Formel C_{42} H_{28} O_{11} wie Piria, für das Phlorhizin aber die Formel C_{42} H_{30} O_{12} an. D. Ueberſ.

Salpeterſäure, ſowohl concentrirte als auch mit Waſſer verdünnte, verwandelt das Phlorhizin in eine ſaure Subſtanz, welche in ihrem Anſehen dem braunen Bleihyperoxyd ähnlich iſt.

3945. Phloretin. Das Phloretin iſt weiß, kryſtalliſirt in kleinen Blättchen und hat einen zuckerigen Geſchmack; es iſt in kaltem Waſſer faſt unlöslich, ſehr wenig löslich in kochendem Waſſer und waſſerfreiem Aether, in jedem Verhältniß aber löslich in Alkohol, Holzgeiſt und kochender concentrirter Eſſigſäure, woraus es ſich in kleinen kryſtalliniſchen Körnern abſetzt.

Wird es ſowohl für ſich als auch in Verbindung mit Bleioxyd bis auf 160° erhitzt, ſo verliert es kein Waſſer. Bei 180° ſchmilzt es. Erhöht man die Temperatur noch mehr, ſo zerſetzt es ſich gänzlich.

Concentrirte Säuren, welche ihren Sauerſtoff nicht leicht abgeben, löſen es ohne Veränderung auf. Concentrirte oder verdünnte Salpeterſäure zerſtört es unter Bildung deſſelben rothen Körpers, der durch Einwirkung derſelben Säure auf Phlorhizin entſteht. Chromſäure verwandelt es in Ameiſenſäure und Kohlenſäure. Bei abgeſchloſſener Luft wird es von alkaliſchen Flüſſigkeiten ohne Veränderung aufgelöst, wodurch dieſe einen ſehr deutlichen ſüßen Geſchmack bekommen. Bei Luftzutritt abſorbiren dieſe Auflöſungen Sauerſtoff; das Phloretin, welches ſie enthalten, verwandelt ſich dadurch in einen orangefarbigen Körper, welcher wahrſcheinlich derſelbe iſt, der aus dem Phlorhizin bei Einwirkung von Alkalien, Luft und Waſſer entſteht.

Leitet man über das Phloretin einen Strom von Ammoniakgas, ſo wird dieſes raſch abſorbirt; die Subſtanz erwärmt ſich, wird flüſſig und bleibt ſo lange in dieſem Zuſtande, als noch Abſorption ſtatt findet. Nachdem die Sättigung vollendet iſt, wird die Subſtanz wieder feſt und bleibt amorph. Das Phloretin verliert hierbei kein Waſſer, nimmt aber 13 bis 14 Procente Ammoniak auf.

Gießt man concentrirte Ammoniakflüſſigkeit auf Phloretin, ſo löst ſich dieſes darin auf und präcipitirt ſich nach einigen Augenblicken in Verbindung mit Ammoniak als kleine glänzende, gelbe Körner. Dieſe Verbindung verliert an freier Luft ihr Ammoniak. Auch aus ihrer wäſſerigen Auflöſung wird das

Ammoniak beim Erwärmen ausgetrieben. In dieſer Auflöſung entſtehen Niederſchläge durch Mangan-, Eiſen-, Zink-, Kupfer-, Blei-, Silberſalze, ꝛc. Das Phloretin beſteht aus:

C_{48}	1836	66,2
H_{22}	137	4,9
O_{8}	800	28,9
	2773	100,0.

Die Verbindung des Phloretins mit Bleioxyd iſt zuſammengeſetzt aus:

$$C_{48}\,H_{22}\,O_{8},\ 4\,PbO.$$

Vergleicht man nun die Formel des Phlorhizins, $C_{64}\,H_{42}\,O_{18}$, mit der des Phloretins, $C_{48}\,H_{22}\,O_{8}$, ſo gelangt man zu folgender Gleichung:

Getrocknetes Phlorhizin. Phloretin.

$$C_{64}\,H_{36}\,O_{15} = C_{48}\,H_{22}\,O_{8} + C_{16}\,H_{14}\,O_{7}$$ oder $\frac{1}{3}$ Aequivalent waſſerfreien Traubenzuckers.

Die Zerſetzung des Phlorhizins in Traubenzucker und Phloretin veranlaßt zur Frage, ob der Zucker, der ſich in den Früchten vorfindet, nicht von der zerſetzenden Einwirkung der auch in dieſen Früchten vorhandenen Säuren auf Stoffe herrührt, welche dem Salicin oder Phlorhizin analog, bis jetzt aber noch nicht iſolirt und unterſucht worden ſind.

Nitrophloretinſäure. Verdünnte Salpeterſäure löst in der Kälte das Phlorhizin ohne Veränderung auf. Bei längerer Berührung damit wird es aber zerſtört.

Concentrirte Salpeterſäure löst es unter Entwicklung von Stickoxyd, Kohlenſäure und Bildung von Oxalſäure und einer ſtark dunkelrothen Subſtanz auf, welche, wenn ſie mit Waſſer gewaſchen, in einem Alkali aufgelöst und aus der alkaliſchen Auflöſung wieder mit einer Säure präcipitirt iſt, die Nitrophloretinſäure darſtellt. Dieſer Körper iſt flohfarben, ſammtartig, unkryſtalliſirbar und bei einer Wärme von 150° unter Bildung von Stickoxydgas zerſtörbar. Er iſt unlöslich in Waſſer und verdünnten Säuren, löslich in Alkohol, Holzgeiſt, Alkalien und auch ohne Veränderung in concentrirter Schwefelſäure, welche er blutroth färbt. Concentrirte Salpeterſäure zerſetzt ihn bei fortgeſetztem Kochen unter Bildung von

Oxalſäure und vielleicht auch Kohlenſtickſtoffſäure. Die Nitrophloretinſäure enthält:

C_{48}	1836	55,1
H_{20}	125	3,7
Az_2	177	5,3
O_{12}	1200	35,9
	3338	100,0.

Vergleicht man dieſe Formel mit jener des Phloretins, ſo ſieht man, daß jedes Atom Phloretin H_2 verliert und $Az_2\ O_4$ aufnimmt.

$$C_{48}\ H_{22}\ O_8 - H_2 + Az_2\ O_4 = C_{48}\ H_{20}\ Az_2\ O_{12}.$$

Die primitive Einwirkung der Salpeterſäure auf Phlorhizin wäre alſo die nämliche, wie die der anderen Säuren; Kleeſäure und Nitrophloretinſäure wären das Reſultat der nachfolgenden Einwirkung der Salpeterſäure auf den Zucker und das Phloretin; man hätte alſo:

Phlorhizin { Zucker. Oxalſäure, Kohlenſäure, Waſſer.
Phloretin. Nitrophloretinſäure.

3946. Phlorhizeïn. Setzt man kryſtalliſirtes Phlorhizin einem Strom von Ammoniakgas aus, ſo ſchmilzt es, abſorbirt 10 bis 12 Proc. Gas und geſteht nach vollendeter Abſorption zu einer farbloſen Maſſe.

An trockner Luft erleidet dieſer Körper keine Veränderung, allein an feuchter Luft oder beim Befeuchten mit Waſſer verdunkelt ſich ſeine Farbe, wird zeiſiggelb, dann orange, hierauf roth, ſpäter purpurroth, endlich dunkelblau. Während der Dauer dieſer Reaction findet ſtarke Sauerſtoffabſorption ſtatt.

Das blaue Produkt ſtellt ein wirkliches Salz, das Phlorhizeïn-Ammoniak dar; in der Subſtanz, wie ſie bei der Reaction erhalten wird, iſt es noch nicht rein, allein es kann von den übrigen dabei befindlichen Stoffen mittelſt ſtarken Alkohols geſchieden werden, vorausgeſetzt, daß das Gemeng keinen großen Ueberſchuß von Ammoniak enthält. Hat man dieſes Produkt einige Zeit lang über Schwefelſäure im luftleeren Raume ſtehen gelaſſen, und gießt man die in etwas Waſſer zertheilte Subſtanz in einen großen Ueberſchuß von Alkohol, ſo erhält man einen Niederſchlag vom ſchönſten Blau. Auf dieſe Weiſe

entfernt man das beigemengte Phlorhizin, welches in Alkohol leicht löslich iſt, ebenſo einen großen Theil eines gebildeten extractartigen Körpers.

Nach dem Sammeln des Niederſchlags auf einem Filtrum und Auswaſchen mit einer friſchen Menge Alkohols preßt man ihn zwiſchen zuſammengelegtem Filtrirpapier und kocht ihn dann mit faſt waſſerfreiem Alkohol aus, um ihm die letzten Spuren einer darin löslichen Subſtanz zu entziehen. Wird dann das unauflösliche und gefärbte Produkt in etwas ätzendem Ammoniak aufgelöst und die Löſung unter einer Glocke, die Stücke von Aetzkali enthält, verdampft, ſo bleibt feſtes, unkryſtalliſirbares Phlorhizeïnammoniak zurück. Dieſes beſitzt einen ammoniakaliſchen Geſchmack, eine purpurblaue Farbe mit kupferartigem Wiederſchein, iſt unveränderlich an trockner Luft und leicht löslich in kaltem Waſſer, welchem es eine prächtige blaue Farbe ertheilt. Dieſe Auflöſung verliert beim Erwärmen Ammoniak und läßt Phlorhizeïn fallen.

Das Phlorhizeïnammoniak iſt unauflöslich in Alkohol, Holzgeiſt und Aether. In der Wärme verliert es Ammoniak und Waſſer. Durch Chlor wird es augenblicklich entfärbt. Verdünnte Säuren ſchlagen daraus eine rothe Materie nieder, deren Farbe ſo intenſiv iſt, daß ſie faſt ſchwarz erſcheint. Concentrirte Säuren, mit Ausnahme der Salpeterſäure, löſen es ohne Veränderung mit blutrother Farbe auf; Alkalien entwickeln Ammoniak aus ſeinen Auflöſungen, welche aber ihre rothe Farbe nicht verlieren, wenn auch alles Ammoniak daraus verjagt iſt.

Wird dieſe Verbindung mit einer desoxydirenden Subſtanz behandelt, ſo verliert ſie augenblicklich ihre Farbe. Schwefelwaſſerſtoff und Schwefelwaſſerſtoffammoniak bewirken dieſelbe Reaction unter gleichzeitiger Ausſcheidung von Schwefel. In Kalilauge gelöstes Zinnoxydul entfärbt ſie ebenfalls. Die der Luft ausgeſetzte farbloſe Auflöſung zieht raſch Sauerſtoff an und erlangt wieder ihre blaue Farbe.

Die blaue Auflöſung wird durch Thonerdehydrat gleichfalls entfärbt; dabei färbt ſich aber die Thonerde und es entwickelt ſich Ammoniak.

Das Phlorhizeïnammoniak bewirkt Niederſchläge mit Eiſen-,

Zink-, Blei- und Silberſalzen, während ein entſprechendes Ammoniakſalz in der Auflöſung bleibt.

Das Phlorhizeïnammoniak beſteht aus:

C_{64}	2448,64	46,0
H_{50}	312,00	5,8
Az_{4}	354,00	6,6
O_{22}	2200,00	41,6
	5314,64	100,0.

Der rothe Niederſchlag, der durch Säuren in der Auflöſung des vorhergehenden Körpers hervorgebracht wird, ſtellt das Phlorhizeïn dar.

Um dieſes rein darzuſtellen, ſetzt man zum Phlorhizeïnammoniak tropfenweiſe Alkohol, der mit Eſſigſäure angeſäuert iſt. Wird der gebildete Niederſchlag mit immer mehr und mehr concentrirtem Alkohol ausgewaſchen, ſo bleibt das reine Phlorhizeïn zurück.

Das Phlorhizeïn iſt feſt und unkryſtalliſirbar; in Maſſe hat es das Anſehen eines rothen Harzes; es beſitzt einen glänzenden Bruch; dünne Stücke davon ſind durchſcheinend und haben die Farbe des Santelholzes. In Pulverform iſt es weniger dunkel und gleicht dem Orceïn.

Es ſchmeckt ſchwach bitter; beim Erhitzen zerſetzt es ſich ohne zu ſchmelzen oder ſich zu verflüchtigen. Kochendes Waſſer löſt es mit rother Farbe auf; auch vom kalten Waſſer wird es aufgelöſt, aber viel weniger als vom kochenden. Alkohol, Holzgeiſt und Aether färben ſich kaum, wenn ſie damit in Berührung kommen.

Chlor zerſetzt es augenblicklich.

Wird es bei Luftzutritt dem Einfluß der Alkalien ausgeſetzt, ſo verliert es die rothe Farbe allmählig und verwandelt ſich in eine bräunliche Subſtanz.

Aus der Analyſe des Phlorhizeïns ſcheint hervorzugehen, daß man daſſelbe als Phlorhizin betrachten könne, welches Az_6 H_6 O_6 aufgenommen hat; wirklich erhält man:

C_{128}	4897	48,0
H_{90}	562	5,5
Az_{6}	531	5,1
O_{42}	4200	41,4
	10190	100,0.

Die mit Waſſer verdünnten Alkalien löſen das Phlorhizin ohne Veränderung auf; kochende Kalilauge von 45° verwandelt es in eine ſchwarze Säure.

Setzt man Phlorhizin zu Kalkmilch, ſo verſchwindet es, während gleichzeitig viel Kalk aufgelöſt wird. Wird dieſe Auflöſung raſch im luftleeren Raume abgedampft, ſo erhält man eine gelbe kryſtalliniſche Maſſe, welche einer zweibaſiſchen Verbindung des bei 106° getrockneten Phlorhizins entſpricht und welche enthält:

$C_{64}H_{36}O_{15}$	4173,6	85,4
2 Ca O	712,0	14,6
	4885,6	100,0.

Der Phlorhizinkalk beſitzt wie der Zuckerkalk die Eigenſchaft, eine ſehr beträchtliche Menge von Kupferoxydhydrat aufzulöſen.

Baryt und Strontian verbinden ſich gleichfalls mit dem Phlorhizin. Den Phlorhizinbaryt erhält man durch Präcipitation einer Auflöſung von Phlorhizin in Holzgeiſt mit einer Auflöſung von Baryt in derſelben Flüſſigkeit. Der erhaltene, mit Holzgeiſt gewaſchene, ſchnell gepreßte und bei Luftausſchluß getrocknete Niederſchlag iſt das Barytſalz, welches enthält:

$C_{64}H_{36}O_{15}$ . . .	4173,6	68,9
2 Ba O	1913,7	31,1
	6087,3	100,0.

V. Kapitel.

Campher.

Ich habe mit dem Namen Campher eine Gruppe ätheriſcher Oele bezeichnet, die ſich mehr oder minder enge an den gewöhnlichen Campher des Handels anſchließen, daher wir dieſen als Typus dieſer Gruppe aufſtellen.

Die Formel des Camphers wird ausgedrückt durch $C_{40} H_{32} O_2$. Daraus ſehen wir, daß die Körper dieſer Gruppe durch die Gegenwart von 2 Atomen Sauerſtoff ſich dem Alkohol nähern. Sie geben auch, wie dieſer, 4 Volumen Dampf.

Sie können alle 2 Atome Sauerſtoff verlieren, indem ſie an Körper, welche ſehr begierig nach Waſſer ſind, dieſes abtreten und ſo einen Kohlenwaſſerſtoff zurücklaſſen, der wenn er aus gewöhnlichem Campher entſteht, $C_{40} H_{28}$ zur Formel hat.

Allein wenn ſie auch dadurch den zur eigentlichen Alkoholreihe gehörigen Verbindungen ähnlich ſind, ſo unterſcheiden ſie ſich davon doch wieder durch die Schwierigkeit, entweder einfache oder zuſammengeſetzte Aetherarten und vermittelſt dieſer wirkliche Weinſäure zu bilden.

Ohne Zweifel beſteht eine Analogie zwiſchen der Campher-, Alkohol- und Aldehydgruppe, wir ſind aber, wenigſtens bis jetzt, noch nicht berechtiget, die Campherarten weder mit der einen noch mit der andern der beiden übrigen Gruppen zu vereinigen.

Gewöhnlicher Campher. Camphre officinal. Camphora.

Hänel, Dissert. de camph. Lugd. B. 1793. — Demachy, deſſen Laborant im Großen I, 242. — Ferber, deſſen n. Beitr. zur Mine-

ralgeſchichte u. ſ. w. I, 370. — Koſegarten, Dissert. de camph. etc. Gott. 1785. — Dörffurt, Abhandl. über d. Kampher, Wittenberg und Zerbſt, 1793. — Bouillon Lagrange, Ann. de Chim. XXIII, 153 u. XXVII, 19 u. 221; auch Crells Ann. 1799, II, 221 u. 301. — Bucholz, Gehl. Journ. IX, 332. — Chevreul, Gilb. Ann. XLIV, 164. — Gay-Luſſac, Ann. de Chim. et de Phys. IX, 78. — Th. Sauſſure, Ann. de Chim. et de Phys. XIII, 275; auch Schweigg. Journ. XXIX, 173. — Planche, Journ. de Pharm. I, 451. Clemandot, Ann. de Chim. et de Phys. VIII, 75. — Brandes, Schweigg. Journ. XXXVIII, 269. — Karls, Pogg. Annal. X, 608. — John, Ann. de Chim. et de Phys. XXXI, 332. — Liebig, Pogg. Annal. XX, 41. — Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. L, 126; auch Pogg. Annal. XXVI, 530; auch Ann. d. Pharm. VI, 245. — Blanchet u. Sell, Ann. d. Pharm. VI, 302. — Mateucci, Ann. de Chim. et de Phys. LIII, 216. — Frémy, Ann. de Chim. et de Phys. LIX, 16; auch Annal. d. Pharm. XV, 286; auch Journ. f. pr. Chem. V, 355. — Fr. Simon, Pogg. Ann., XXXVII, 553. — Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. LXIII, 207; auch Ann. d. Pharm. XXII, 135; auch Journ. f. prakt. Chem. XI, 287. Revue scient. et industr. 1842. p. 263; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVIII, 251; auch J. f. prakt. Chem. XXVIII, 333. — Malaguti, Ann. de Chim. et de Phys. LXIV, 151 u. LXX, 387; auch Ann. d. Pharm. XXII, 32 u. XXXII, 33; auch Journ. f. prakt. Chem. XI, 294 u. XVIII, 45. — Felix Darcet, Ann. de Chim. et de Phys. LXVI, 110; auch Ann. d. Pharm. XXVIII, 83; auch Journ. f. prakt. Chem. XIII, 428. — Ph. Walter, Ann. de Chim. et de Phys. LXXIV, 38, LXXV, 212 u. 3. série, IX, 177; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVI, 59, XXXVII, 175 u. XLVIII, 248; auch Journ. f. prakt. Chem. XXI, 241, XXII, 180 u. XXX, 122. — Delalande, Ann. de Chim. et de Phys. 3. série, I, 120 u. 368; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVIII, 337 u. 342; auch Journ. f. prakt. Chem. XXIII, 387 u. XXIV, 185. — Gerhardt u. Cahours, Ann. de Chim. et de Phys., 3. série, I, 372; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVIII, 345; auch Journ. f. prakt. Chem. XXIV, 189. — Claus, Bullet. scient. de Petersb. IX, 229; auch Journ. f. prakt. Chem. XXV, 257. — Rochleder, Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIV, 1. — Döpping, Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIX, 350.

3947. Der Campher iſt ein feſtes ätheriſches Oel und kommt in mehreren ſehr verſchiedenen Pflanzen vor.

Man findet ihn in Vereinigung mit anderen ätheriſchen Oelen in mehreren Pflanzen aus der Familie der Labiaten, wie z. B. im Lavendel. Allein und frei iſt er in einigen Laurus-Arten vorhanden, wird aber für die Bedürfniße des Handels und beſonders für die Arzneikunde, in der er häufig angewendet wird, immer aus Laurus Camphora gewonnen. Seine Gewinnung geſchieht beſonders auf Japan, Java, Sumatra und auf Borneo.

In dieſen beiden letzteren Ländern wird der Baum quer in kleine längliche Stücke gehauen, die man mit Keilen noch mehr zerkleinert, um den als Blätter oder Kryſtalle zwiſchen den Holzfaſern liegenden Campher aufzufinden. Aus einem einzigen Baum erhält man manchmal 5 und ſogar 10 Kilogrammen Campher.

Die Japaneſen und Chineſen befolgen ein anderes Verfahren. Sie kochen die Wurzeln und übrigen Theile des Baumes mit Waſſer in runden eiſernen Gefäßen, die mit irdenen, inwendig mit Stricken von Reis- oder Schilfrohrſtroh ausgefütterten Helmen bedeckt ſind. Der mit dem Waſſerdampf fortgeriſſene Campher verflüchtiget ſich und legt ſich an dieſen Stricken als graues Pulver an. Er wird geſammelt und in dieſem unreinen Zuſtande, in dem er unter dem Namen roher japaniſcher Campher bekannt iſt, verſendet.

In Europa wird er durch abermalige Sublimation in halbrunden gläſernen und im Sandbade erwärmten Kolben raffinirt. Man erhält ihn auf dieſe Weiſe in feſten, ungefähr 1 Kilogramme ſchweren, auf der einen Seite concaven und auf der anderen convexen Broden oder Kuchen mit einem kleinen Loche in der Mitte, in welchem Zuſtande er als raffinirter Campher im Handel vorkommt.

Clemandot hat ein Verfahren bekannt gemacht, welches beiläufig daſſelbe iſt, das man früher in Holland zum Raffiniren des Camphers angewendet hat; es beſteht darin, daß man den mit $\frac{1}{50}$ gebranntem Kalk gemengten Campher gelinde in einem gläſernen Gefäße kochen läßt, welches man zuerſt bis an dem Hals mit Sand umgiebt und dann in dem Maaße, als die Sublimation vorwärts ſchreitet, vom Sand entblößt;

das Gefäß iſt einer Phiole ähnlich und von dieſer nur dadurch verſchieden, daß es viel größer und weiter iſt.

Da der Campher bei 175° ſchmilzt und bei 204° kocht, ſo erfordert die Operation viele Zeit und iſt ſchwer zu leiten. Bei zu raſchem Kochen nämlich würde ſich der obere Theil des Gefäßes zu ſtark erhitzen und der Campher tropfenweiſe auf den Bode.. des Gefäßes zurückfallen; bei zu großer Abkühlung hingegen würde der Kampher ſich als ſehr voluminöſer Schnee verdichten; der Theil alſo, an welchen ſich der Kampherdampf anlegt, muß immer bei einer 175° ſehr nahen, aber doch etwas niedrigeren Temperatur erhalten werden, denn ohne dieſe Vorſicht würde der Campher ſich nicht zu einer Maſſe vereinigen und nicht halbdurchſichtig werden. Zur Sublimation von 1250 Grammen Material ſind 7 bis 8 Stunden erforderlich.

Gay-Luſſac räth, den Campher in einer Retorte oder in einem Keſſel von der Form einer Deſtillirblaſe zu deſtilliren, den obern Theil und Hals des Gefäßes hinlänglich warm zu halten, damit der Campher ſich nicht in feſter Form daran anſetzen könne, welche Maßregel natürlich durch eine raſche Deſtillation erzielt wird, und den flüſſigen Campher in einer aus zwei aufeinander geſetzten Halbkugeln beſtehenden Vorlage von verzinntem Kupfer aufzuſammeln. Wenn der Campher in der unteren Halbkugel feſt geworden iſt, wird er durch Erwärmen derſelben losgemacht, nachdem man die obere Halbkugel weggenommen hat. Der auf ſolche Weiſe raffinirte Campher iſt ebenſo ſchön wie der durch Sublimation bereitete, und das Raffiniren koſtet viel weniger.

Die Annahme dieſes Verfahrens wäre aber nicht wünſchenswerth, weil es viel geeigneter als das holländiſche Verfahren iſt, jeden Betrug, den man verſuchen wollte, zuzulaſſen. Uebrigens würde man die auf dieſe Weiſe bereiteten Campherbrode leicht an ihrer vollkommenen Gleichheit erkennen. Dieſe Gleichartigkeit kann mittelſt gläſerner Gefäße nicht erzielt werden.

Wollte man ſich den Campher der Labiaten verſchaffen, ſo müßte man zuvor das Oel daraus gewinnen und dieſes bei einer Wärme von 20° der Luft ausſetzen; das Oel würde allmählig verdampfen und der Campher beinahe ganz in kryſtalli-

niſcher Geſtalt zurückbleiben. Prouſt hat nach dieſem Verfahren aus Rosmarin- und Majoranöl 0,10, aus Salbeiöl 0,125 und aus Lavendelöl 0,25 Campher erhalten, indem er Oele von Murcia anwandte. Die in Frankreich bereiteten Oele ſcheiden keinen Campher aus. *) Ich habe die Identität des von Prouſt ſelbſt dargeſtellten Lavendelcamphers und des gewöhnlichen Camphers ſchon lange nachgewieſen.

Der raffinirte Campher beſitzt die Weiße und Halbdurchſichtigkeit des Eiſes; er unterſcheidet ſich von den Körpern, womit man ihn verwechſeln könnte, leicht durch ſeinen erwärmenden, bitteren und brennenden Geſchmack und beſonders durch ſeinen ſtarken und durchdringenden, ſich weit verbreitenden Geruch, welcher jenem des Rosmarins beinahe gleicht.

Er beſitzt ein ſo großes Beſtreben, in den gasartigen Zuſtand überzugehen, daß er ſich an der Luft nach und nach verflüchtiget und in kleinen glänzenden und durchſichtigen Kryſtallen an den oberen Theil der Gefäße, worin er aufbewahrt wird, ſublimirt. Dennoch ſchmilzt er, wenn man ihn in einem verſchloßenen Gefäße erhitzt, erſt bei 175° und beginnt bei 204° zu kochen.

F. Darcet hat, als er Campherdampf über rothglühendes Eiſen leitete, in der Vorlage ein ſehr flüſſiges gelbes Oel erhalten, welches bei 100° nichts verliert, aber bei 145° ein bei 140° kochendes Produkt liefert, deſſen Zuſammenſetzung mit jener des Benzins, C_{24} H_{12}, identiſch zu ſeyn ſcheint. Dieſes ölige Produkt iſt gelblich, aromatiſch, beſitzt aber nicht den Geruch des Camphers.

Gleichzeitig bildet ſich Naphthalin, welches auch bei der Zerſetzung des Camphers unter Einfluß von Kalk bei hoher Temperatur entſteht, wie dieß Fremy beobachtet hat. Dabei entweicht Kohlenoxyd- und Kohlenwaſſerſtoffgas. Aber bei dieſer letzten Operation entſteht auch ein intereſſantes Produkt, wenn

*) Unter gewiſſen Umſtänden könnten aber auch manche ätheriſchen Oele von in unſerem Klima wachſenden Pflanzen gewöhnlichen Campher liefern. Aus Salbeyöl z. B. bildet ſich nach Rochleders Beobachtung eine bedeutende Menge Campher, wenn es mit Salpeterſäure oxydirt wird.

Wir wollen hier auch erwähnen, daß Döpping die Bildung von Campher bei der Einwirkung der Salpeterſäure auf Bernſtein bemerkt hat. D. Ueberſ.

man die Temperatur nur bis zum Rothbraunglühen erhöht. Dieſes von Frémy Camphron genannte Produkt iſt ein flüchtiges, ſehr flüſſiges, ſchwach gefärbtes, bei 75° kochendes, ſtark riechendes Oel, deſſen Formel ausgedrückt wird durch

$$C_{40}\ H_{29}\ O_{\frac{1}{2}}, \text{ oder beſſer } C_{80}\ H_{58}\ O.$$

Dieß wäre 1 Aequivalent Campher, der ½ Aequiv. Waſſer verloren hätte; allein eine weitere Unterſuchung dieſes Körpers iſt noch zu machen und kann nur empfohlen werden.

Der Campher iſt ſehr verbrennlich und entzündet ſich daher ſogleich bei Annäherung eines Lichtes; er verbrennt dann, ohne ſchwarz zu werden, mit weißer leuchtender Flamme unter Verbreitung eines dicken, ſtechenden und ſtark riechenden Rauches, ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen; er brennt ſelbſt auf Waſſer, worauf er ſchwimmt, da ſein ſpecifiſches Gewicht nur 0,996 beträgt.

Waſſer löst davon nur $\frac{1}{1000}$ ſeines Gewichtes auf, aber es nimmt davon Geruch und Geſchmack an. Wird ein Stück dieſes Körpers auf die Waſſeroberfläche gelegt, ſo kommt es in eine rotirende Bewegung, die ſogleich aufhört, ſobald die kleinſte Spur von Oel auf die Waſſerfläche gebracht wird. Wird ein Camphercylinder von 4 bis 5 Millimeter Durchmeſſer theilweiſe in Waſſer geſtellt, ſo daß ein Theil an der Luft bleibt, ſo theilt er dem Waſſer eine hin- und hergehende Bewegung mit und findet ſich nach einigen Tagen etwas über der Waſſerlinie durchſchnitten. Dieſe merkwürdigen Erſcheinungen ſind eine Folge von der gleichzeitigen Verdampfung des Camphers und des Waſſers, welche Verdunſtung am Punkt der Berührung mit der Waſſeroberfläche viel ſtärker iſt.

Der Campher iſt in rectificirtem Weingeiſt leicht löslich; 100 Theile Alkohol von 0,806 löſen davon 120 Theile in der Kälte auf. Durch Waſſer wird er aus ſeiner weingeiſtigen Löſung in ſehr fein zertheilten Flocken präcipitirt. Es iſt dieß das beſte Mittel, den Campher als außerordentlich feines Pulver zu bekommen, denn wegen ſeiner Elaſticität läßt er ſich nur ſchwierig zerreiben, wenigſtens wenn man ihn nicht mit etwas Alkohol befeuchtet. Seine Auflöſung in ſchwachem Alkohol ſtellt den Campbergeiſt, **spiritus vini camphoratus** dar, der in der Medicin ſehr häufig gebraucht wird.

Die fixen und ätheriſchen Oele beſitzen auch die Eigenſchaft, den Campher aufzulöſen, ſie löſen mehr davon in der Wärme als in der Kälte und ſcheiden ihn beim Erkalten zum Theil wieder in Kryſtallen aus, wenn ſie damit in der Wärme geſättiget worden ſind.

Alkaliſche Flüſſigkeiten ſcheinen keine Wirkung auf den Campher zu haben, wenigſtens löſen ſie davon nur eine außerordentlich geringe Menge auf.

Eine andere Erſcheinung findet aber ſtatt, wenn man ſtatt einer wäſſerigen oder weingeiſtigen Kalilöſung feſtes Aetzkali oder noch beſſer ein Gemeng von Kalihydrat und Aetzkalk anwendet; es bildet ſich dann unter Einfluß einer Temperatur von ungefähr 200°, und wenn die Reaction durch vermehrten Druck unterſtützt wird, eine beſondere Säure, welche als Campher betrachtet werden kann, der Waſſerſtoff und Sauerſtoff in dem zur Waſſerbildung nöthigen Verhältniß gebunden hat; dieſe Säure wird Campholſäure genannt.

Salpeterſäure löſt den Campher in der Kälte unmittelbar auf; es entſteht eine Flüſſigkeit, die früher unter dem Namen Campheröl bekannt war und welche durch Waſſer ſogleich zerſetzt wird; es iſt dieß ein wirklicher ſalpeterſaurer Campher, deſſen Zuſammenſetzung aber nur ſchwierig auf genaue Weiſe beſtimmt werden kann.

Bei vermehrter Wärme zerſetzen ſich die Säure und der Campher gegenſeitig, und ein Produkt dieſer Zerſetzung iſt die Campherſäure. Wir werden dieſe Säure nachher beſchreiben.

Concentrirte Schwefelſäure verhält ſich zum Campher auf eine auffallende Weiſe. Läßt man Campher zwei oder drei Tage lang bei einer Wärme von 100° mit der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelſäure digeriren und gießt man nachher Waſſer auf das Gemeng, ſo erſcheint auf der Oberfläche der Flüſſigkeit ein Oel, welches im gereinigten Zuſtande dieſelbe Zuſammenſetzung wie der Campher ſelbſt beſitzt. Unter Einfluß feſten Aetzkalis entſteht aus dieſem Oel wieder Campher.

Wird eine größere Menge Schwefelſäure angewendet, z. B. 4 Theile auf einen Theil Campher, und erhitzt man die Maſſe in einem Deſtillirapparat höher als bis 100°, ſo geht in die

Vorlage verdünnte Schwefelſäure, ſchweflige Säure und ein gelbes flüchtiges Oel von campherähnlichem Geruch über. Behandelt man den Rückſtand in der Retorte, wenn er ſchwarz iſt und man beinahe kein Oel mehr dabei bemerkt, mehrmals mit Waſſer, ſo trennt er ſich in zwei Theile, nämlich in eine ſchwarze Subſtanz, die man für eine Verbindung von Schwefelſäure mit ſehr waſſerſtoffreicher Kohle hält, und in eine auflösliche Materie, welche aus Schwefelſäure und einem beſonderen adſtringirenden Stoff beſteht, den man wegen einiger Aehnlichkeit in den Eigenſchaften mit der Gerbeſäure künſtlichen Gerbeſtoff genannt hat.

Wird der Campher gelinde mit waſſerfreier Phosphorſäure erwärmt, ſo zerſetzt er ſich unter Wärmeentwicklung. Das Reſultat dieſer Reaction iſt Waſſer, welches ſich mit der Phosphorſäure vereiniget, und ein Kohlenwaſſerſtoff, der ſich verflüchtiget und den man von der geringen Menge noch dabei befindlichen Camphers durch ein- bis zweimalige Deſtillation über waſſerfreie Phosphorſäure befreien kann; wir wollen dieſe Verbindung mit dem Namen Camphogen bezeichnen.

Der Campher kann ungefähr das 144 fache Volumen Salzſäuregas bei einer Temperatur von 10° und unter einem Drucke von 0,726 m. abſorbiren; es bildet ſich dann eine farbloſe durchſichtige Flüſſigkeit, die bei Luftzutritt ſich trübt, entweder weil daraus die Säure entweicht, oder weil dieſe Waſſer aus der Luft anzieht. Dieſe Flüſſigkeit beſteht aus gleichen Volumen Campher und Salzſäure und hat folglich zur Formel:

$$C_{40}\ H_{32}\ O_2,\ Ch_2\ H_2.$$

Durch Waſſer wird ſie augenblicklich zerſetzt und reiner Campher daraus abgeſchieden. *)

---

*) Bei Beſchreibung des Verhaltens des Camphers zu verſchiedenen Agentien muß auch das Verhalten dieſes Körpers zu Chlor, Brom und Jod, worüber von Claus und Laurent Verſuche angeſtellt worden ſind, angeführt werden.

Von waſſerfreiem Chlorgas wird der Campher an und für ſich nicht verändert, leitet man aber dieſes Gas in eine Auflöſung von Campher in Phosphorchlorür, ſo entſtehen, je nach der Dauer der Einwirkung, verſchiedene chlorhaltige Verbindungen von Salben- bis Wachsconſiſtenz, aromatiſchem Geruche und campherartigem Geſchmacke. Ihre Formeln ſind $C_{40}\ H_{26}\ Ch_6\ O_2$, $C_{40}\ H_{24}\ Ch_8\ O_2$ und $C_{40}\ H_{20}\ Ch_{12}\ O_2$. Antimonſuperchlorid zerſetzt den

Der Campher beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

C_{40}	. . . .	1530,0	79,28
H_{32}	. . . .	200,0	10,36
O_2	. . . .	200,0	10,36
		1930,0	100,00.

Dieſe Formel entſpricht vier Volumen Dampf.

Campherſäure. Acide camphorique.

3948. Dieſe Säure iſt ſchon im fünften Bande dieſes Werkes abgehandelt und ihre Bereitung und hauptſächlichen Eigenſchaften beſchrieben worden; hier komme ich nur darauf zurück,

---

Campher unter Bildung brauner Materien; der Chlorcampher wird davon zuerſt purpurroth, dann indigblau gefärbt; auf Zuſatz von Waſſer wird die Färbung grün.

Vom Brom wird der Campher aufgelöst; aus dieſer Auflöſung ſetzen ſich bisweilen ſchön granatrothe Kryſtalle ab, welche eine Verbindung von Campher darſtellen und aus C_{40} H_{32} O_2, Br_4 beſtehen. Dieſe Verbindung wird ſehr leicht in ihre Beſtandtheile zerlegt. Bromphosphor zerſetzt den Campher noch leichter als Chlorphosphor, und, wie es ſcheint, unter Bildung eines dem Chlorcampher analogen Bromcamphers.

Die Einwirkung des Jods auf den Campher iſt ziemlich complicirt. Deſtillirt man gleiche Theile dieſer Körper zuſammen, ſo erhält man unter Entwicklung von Jodwaſſerſtoff ein braunes öliges Deſtillat und einen ſchwarzen Rückſtand, der größtentheils aus einem asphaltähnlichen Körper, dem ſogenannten Camphoreſin beſteht. Das Deſtillat trennt ſich nach einiger Zeit in zwei Schichten, wovon die untere flüſſige, jodhaltige Jodwaſſerſtoffſäure iſt. Die obere Schichte enthält hauptſächlich ein ſauerſtofffreies Oel, das Camphin, welches zur Formel C_{36} H_{32} hat, mithin ebenſo zuſammengeſetzt iſt, wie das ſpäter zu beſchreibende Campholen. Das Camphin wird durch Deſtillation mit Kalilauge und wiederholte Rectification über Aetzkalk gereiniget. Es iſt farblos, leichtflüſſig, riecht angenehm, etwas terpenthinartig, hat ein ſpec. Gewicht von 0,827 bei 25° und kocht zwiſchen 167 und 170°. Durch Einwirkung von Chlor entſteht daraus das Chlorcamphin, C_{36} H_{26} Ch_6, als dickliche Flüſſigkeit, welche bei weiterer Einwirkung von Chlor am Sonnenlicht noch dicker und zu C_{36} H_{20} Ch_{12} wird. Brom wirkt ähnlich wie das Chlor, nur heftiger auf Camphin ein, und bildet Bromcamphin; ein Jodcamphin konnte aber nicht dargeſtellt werden.

Neben dem Camphin enthält die obere Schichte des Deſtillats Colophen und ein dem Kreoſot ähnliches, von Claus Camphokreoſot genanntes Produkt, welches aber leichter iſt als Waſſer und nach Schweitzer mit dem Carvacrol, C_{50} H_{56} O_3, identiſch ſeyn ſoll, das aus dem gewöhnlichen Kümmelöl durch Einwirkung von Kali, Phosphorſäurehydrat oder von Jod entſteht. D. Ueberſ.

um das Reſultat neuerer Unterſuchungen derſelben und ihre wahre Zuſammenſetzung mitzutheilen.

Die Campherſäure, wie ſie durch die Reaction der Salpeterſäure auf den Campher erhalten wird, hat, wenn ſie gehörig gereiniget iſt, folgende Zuſammenſetzung:

C_{20}	764,37	60,46
H_{16}	100,00	7,90
O_4	400,00	31,64
	1264,37	100,00.

Wird die waſſerhaltige Säure in einer Retorte in Queckſilberbad der Deſtillation unterworfen, ſo zerſetzt ſie ſich vollſtändig in waſſerfreie Säure und Waſſer, ohne Gasentwicklung; in der Retorte bleibt ein kaum merklicher Rückſtand von Kohle.

Waſſerfreie Campherſäure. Wir haben ſo eben geſehen, daß dieſe Verbindung durch Deſtillation der waſſerhaltigen Säure erhalten werden kann; man kann ſie auch durch Deſtillation der Campherweinſäure, wovon wir ſogleich ſprechen werden, darſtellen.

Die waſſerfreie Campherſäure kryſtalliſirt in ſchönen Prismen, reagirt nicht ſauer, iſt zuerſt geſchmacklos, reitzt aber nach einiger Zeit den Schlund auf eine merkliche Weiſe. Sie iſt ſehr wenig in kaltem Waſſer, etwas mehr in kochendem löslich; beim Erkalten fällt ſie daraus in Geſtalt kleiner waſſerfreier Kryſtalle nieder. Kalter Alkohol löst mehr davon auf als Waſſer; in kochendem Alkohol iſt ſie in beträchtlicher Menge löslich und ſcheidet ſich daraus beim Erkalten in ziemlich langen Kryſtallen wieder ab. Kalter Aether löst ſie noch leichter als Alkohol und Waſſer. Bei 130° fängt ſie an in ſchönen weißen Nadeln zu ſublimiren; bei 217° ſchmilzt ſie zu einer farbloſen Flüſſigkeit; ſie kommt ins Kochen über 270° und deſtillirt ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen. Das ſpec. Gewicht der kryſtalliſirten waſſerfreien Campherſäure iſt 1,194 bei 20°,5. Beim Zerreiben in einem Mörſer von Glas, Achat oder Porzellan wird ſie elektriſch wie Harze. Auch bei zweiſtündigem Kochen mit deſtillirtem Waſſer geht ſie nicht in den Hydratzuſtand über. In einer Auflöſung der waſſerfreien Campherſäure entſteht durch eſſigſaures Bleioxyd kein Niederſchlag, während die waſſerhaltige Säure reichlich davon präcipitirt wird. Wird ſie

einem Strome von entwäſſertem Ammoniakgas ausgeſetzt, ſo findet keine Reaction und keine Abſorption ſtatt. *)

Hat ſich die waſſerfreie Campherſäure einmal mit Baſen verbunden, ſo kann ſie davon nur wieder als Hydrat getrennt werden; indeſſen ſind die Salze, welche ſie bildet, nicht immer identiſch mit den entſprechenden Salzen des Campherſäurehydrats.

Das mit waſſerfreier Säure bereitete campherſaure Kali z. B. beſitzt alle chemiſchen Eigenſchaften der gewöhnlichen campherſauren Salze; allein es kryſtalliſirt in breiten, perlmutterartigen Blättchen, während das mit der waſſerhaltigen Säure bereitete Kaliſalz in kleinen, zarten, zu Gruppen vereinigten Nadeln kryſtalliſirt. Beſonders zeigt das Ammoniakſalz eigenthümliche Eigenſchaften. Setzt man doppelt kohlenſaures Ammoniak zu einer kochenden Auflöſung von Campherſäurehydrat, ſo erhält man ein anderthalbſaures Salz, welches mit Silber-, Kupfer- und Blei-Auflöſungen Niederſchläge hervorbringt. Das mit waſſerfreier Säure dargeſtellte Salz iſt aber neutral; beim Abdampfen ſeiner Auflöſung wird es ſyrupartig und geht nach einigen Tagen in eine weiße kryſtalliniſche Maſſe über. Zerſetzt man dieſes Salz mit einer Säure, ſo erhält man nicht pulverförmiges Campherſäurehydrat, wie dieß bei allen andern, mit waſſerfreier Säure dargeſtellten Salzen der Fall iſt, ſondern man bekommt eine klebrige, dichte Maſſe, welche nach einiger Zeit hart wird, ſich leicht in Alkohol löst und nur darin mit der waſſerfreien Campherſäure übereinſtimmt, daß ſie durch eſſigſaures Bleioxyd nicht präcipitirt wird.

Die waſſerfreie Campherſäure enthält:

C_{20}	764,37	66,36
H_{14}	87,50	7,60
O_3	300,00	26,04
	1151,87	100,00.

*) Laurent (J. f. pr. Chem. XXVII, 314) hat beobachtet, daß durch die Einwirkung von entwäſſertem Ammoniakgas auf eine Auflöſung der waſſerfreien Campherſäure in abſolutem Alkohol unter ſtarker Erhitzung der Flüſſigkeit eine Verbindung entſteht, die beim Abdampfen als ſyrupartige, in Waſſer unauflösliche Maſſe zurückbleibt. Salzſäure zerſetzt dieſe Verbindung in der Kälte nicht, während Kali daraus Ammoniak entwickelt und campherſaures Kali bildet. Sie ſcheint daher ein Amid oder Imid der Campherſäure zu ſeyn. D. Ueberſ.

Campherweinſäure. Acide camphovinique.

3949. Dieſe Säure iſt das unmittelbare Produkt der Wirkung des Alkohols auf waſſerhaltige oder waſſerfreie Campherſäure. Bei gewöhnlicher Temperatur hat ſie die Conſiſtenz der Melaſſe; ſie iſt durchſichtig, farblos, beſitzt einen eigenthümlichen ſchwachen Geruch und einen bitteren, ſehr unangenehmen, nicht ſauren Geſchmack; in Waſſer iſt ſie ſehr wenig löslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether; bei 196° beginnt ſie zu kochen, allein das Kochen hört ſogleich auf, weil ſich die Subſtanz verändert und dabei der Siedepunkt höher wird. Ihr ſpec. Gewicht iſt 1,095 bei einer Wärme von 20°,5; in alkaliſchen Flüſſigkeiten löst ſie ſich auf und wird durch Säuren daraus präcipitirt.

Läßt man eine Auflöſung eines campherweinſauren Alkalis einige Zeit lang kochen, ſo bildet ſich campherſaures Alkali und Campherſäureäther. Die Campherweinſäure wird durch ſehr lange Berührung mit Waſſer oder durch langes Kochen in Campherſäurehydrat und Campherſäureäther zerſetzt. Bei der trocknen Deſtillation giebt ſie waſſerfreie Campherſäure, Campherſäureäther, Waſſer und eine ſehr geringe Menge Alkohol und Kohlenwaſſerſtoffgas.

Die waſſerfreie Campherweinſäure beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

C_{48}	1834,48	66,18
H_{38}	237,11	8,55
O_7	700,00	25,27
	2771,59	100,00.

Ihre Zuſammenſetzung kann auch ausgedrückt werden durch:

$$2C_{20}\ H_{14}\ O_3,\ C_8\ H_{10}O.$$

Campherweinſaure Salze. Die Campherweinſäure bildet mit Alkalien, Kalk und einigen anderen Baſen, wie Baryt, Strontian, Magneſia und Manganoxydul auflösliche Salze. Die Verbindungen dieſer Säure mit Alaunerde, Eiſenoxyd, Zinkoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd und Queckſilberoxyd ſind unlöslich oder ſchwerlöslich. Das campherweinſaure Kupferoxyd wird durch doppelte Zerſetzung erhalten, wenn eine Auflöſung von ſchwefelſaurem Kupferoxyd mit einer Auflöſung von cam-

pherweinſaurem Ammoniak vermiſcht wird; es iſt ein anderthalbbaſiſches Salz mit 4 Atomen Waſſer.

Das auf gleiche Weiſe bereitete campherweinſaure Silberoxyd iſt neutral und waſſerfrei. Es bildet einen gallertartigen Niederſchlag, welcher der aus einer concentrirten Auflöſung präcipitirten Alaunerde ähnlich iſt. Wird dieſes Salz an der Luft getrocknet und hierauf einer Temperatur von 100° ausgeſetzt, ſo verliert es nichts mehr vom Gewicht. Beim weiteren Erhitzen in einer Schale ſchwärzt es ſich, ſchmilzt und verbreitet einen ſehr angenehm riechenden Rauch. Dieſes Salz beſteht aus:

Säure . . .	2770,77	65,6
Silberoxyd . .	1451,60	34,4
	4222,37	100,0.

Dieſer Zuſammenſetzung entſpricht die Formel:

$$2 C_{20} H_{14} O_3, C_8 H_{10} O, Ag O.$$

Campherſäureäther. Éther camphorique.

3950. Der Campherſäureäther iſt eines der Produkte von der Deſtillation der Campherweinſäure. Um ihn rein zu erhalten, muß man ihn mit etwas alkaliſchem Waſſer kochen, im luftleeren Raume entwäſſern, deſtilliren, mit Waſſer waſchen und abermals im luftleeren Raume entwäſſern. Der mit ſolcher Sorgfalt dargeſtellte Campherſäureäther ſtellt eine Flüſſigkeit dar von öliger Conſiſtenz, ſchwacher Ambrafarbe, bitterem, ſehr unangenehmem Geſchmack, ſtarkem aber erträglichem Geruche, wenn man ihn in Maſſe riecht, beinahe unerträglichem hingegen, wenn man den Aether auf Papier gießt. Sein ſpec. Gewicht iſt 1,029 bis 16°; er fängt bei 285° zu kochen an und verändert ſich bei etwas höherer Temperatur. Bei gewöhnlicher Temperatur entzündet er ſich nicht durch Annäherung eines brennenden Körpers, er entflammt ſich aber bei höherer Temperatur und brennt mit weißer ruhiger Flamme, welche einen ſehr dicken Rauch verbreitet. Er iſt löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Waſſer und vollkommen neutral. Er wird erſt nach ſehr langem Kochen mit concentrirter Kalilauge

nach Art der zuſammengeſetzten Aetherarten, aber ſehr langſam zerſetzt.

Dieſe Verbindung enthält:

C_{28}	1070	66,06
H_{24}	150	9,25
O_{4}	400	24,69
	1620	100,00.

Obige Zahlen laſſen ſich in folgende rationelle Formel verwandeln:

$$C_{20}\,H_{14}\,O_{3},\ C_{8}\,H_{10}\,O.$$

Chlorhaltiger Campherſäureäther. Éther camphorique chloruré.

(Zuſatz.)

Wird entwäſſertes Chlorgas in Campherſäureäther geleitet, ſo entweicht unter Temperaturerhöhung Salzſäure und es entſteht eine gelbe, beim Erwärmen farblos werdende, beim Erkalten ſich verdickende, der Campherweinſäure ähnliche Maſſe. Um ſie zu reinigen, wird ſie mit alkaliſchem Waſſer gewaſchen, welches braun wird, dann mit ſchwachem Alkohol, bis ſie neutral geworden iſt; endlich löst man ſie in abſolutem Alkohol auf und verdampft dieſe Löſung im luftleeren Raume, wo ſich der chlorhaltige Aether als dicke, ölartige, farbloſe Flüſſigkeit auf dem Boden des Gefäßes abſetzt.

Der auf dieſe Art dargeſtellte chlorhaltige Campherſäureäther iſt neutral; er beſitzt einen nach und nach ſich entwickelnden ſehr bitteren und anhaltenden Geſchmack und einen angenehmen calycanthusartigen Geruch; er löst ſich in 8 Theilen Alkohols, auch in Aether iſt er ziemlich leicht löslich. Sein ſpec. Gewicht iſt 1,386 bei 14°. Beim Erwärmen wird er ſehr flüſſig und zerſetzt ſich ſchon, bevor er ins Sieden kommt. Wäſſerige Kalilauge wirkt nicht oder doch nur ſehr langſam darauf, von einer weingeiſtigen Kalilöſung aber wird er in Salzſäure, Campherſäure und Eſſigſäure zerſetzt, welche Säuren nach beendigter Reaction ſich an Kali gebunden finden. Zu gleicher Zeit bildet ſich auch eine geringe Menge einer braunen Subſtanz.

Der chlorhaltige Campherſäureäther beſteht nach Malaguti aus:

C_{28}	1070,11	43,14
H_{20}	124,79	5,03
Ch_4	885,30	35,69
O_4	400,00	16,14
	2480,20	100,00.

Man ſieht alſo, daß durch das Chlor dem Campherſäureäther 4 Atome Waſſerſtoff entzogen und dieſe durch eben ſo viele Chloratome erſetzt werden. Es ſcheint, daß hierbei das Chlor vorzugsweiſe auf die Baſis der Verbindung und nicht auf die Säure ſeine Wirkung äußert, indem daraus durch Kali die Campherſäure unverändert ausgezogen werden kann. Demnach wäre die rationelle Formel dieſer Verbindung:

$$C_{20}\,H_{14}\,O_3 + C_8\,\overset{H_6}{Ch_4}\,O.$$

Campherſchwefelſäure. Acide sulfocamphorique.

3951. Philipp Walter hat beobachtet, daß beim gelinden Erwärmen eines Gemenges von waſſerfreier Campherſäure und rauchender Schwefelſäure ſich viel Gas entwickelt, welches ganz aus Kohlenoxyd beſteht. Setzt man nach beendigter Reaction Waſſer hinzu und neutraliſirt die ſaure Flüſſigkeit mit kohlenſaurem Baryt, ſo erhält man unlöslichen ſchwefelſauren Baryt und ein auflösliches Barytſalz. Letzteres enthält eine Säure, deren Zuſammenſetzung ausgedrückt werden kann durch:

$$\underset{SO_2}{C_{18}}\,H_{14}\,O_5 + Aq.$$

Dieſe Säure unterſcheidet ſich alſo von der Campherſäure, aus welcher ſie entſteht, dadurch, daß in dieſer ein Aequivalent Kohlenſtoff durch ein Aequivalent ſchwefliger Säure erſetzt iſt. *)

*) Später iſt es Walter gelungen, die Campherſchwefelſäure im freien Zuſtande darzuſtellen. Sie kryſtalliſirt nach beendigter Reaction der Schwefelſäure auf die Campherſäure aus der mit Waſſer verdünnten ſauren Flüſſigkeit, wenn man dieſe im luftleeren Raume über Schwefelſäure ſtehen läßt, heraus und kann durch wiederholtes Umkryſtalliſiren in ſtarkem Alkohol gereinigt werden. Die Kryſtalle enthalten 3 Atome Waſſer, von denen 2 Atome im luftleeren Raume weggehen; es ſind farbloſe ſechsſeitige Prismen, von ſaurem, die Zähne abſtumpfendem Geſchmack, äußerſt löslich in Waſſer, ebenſo in Alkohol und Aether, unlöslich in Terpenthinöl und Schwefelkohlenſtoff. Die Säure ſchmilzt zwiſchen 160 und 165° und zerſetzt ſich dabei. Salpeterſäure löst ſie ohne Zerſetzung auf. Leitet man Chlor in eine wäſſerige Auflöſung der Säure, ſo entſteht ein ölartiger klebriger Körper, der in Waſſer unlöslich iſt und mit grüner Flamme verbrennt.

Campholſäure. Acide campholique.

3952. Leitet man Campherdampf über eine Schichte eines zuſammengeſchmolzenen, hierauf in kleine Stücke zerſtoßenen und bis auf ungefähr 350 oder 400° erhitzten Gemenges von Aetzkali und Kalk, ſo verwandelt ſich der Campher, ohne daß ſich ein Gas entwickelt, in eine Säure, die ſich mit dem Kali verbindet. Wird das Gemenge mit kochendem Waſſer behandelt und die filtrirte Flüſſigkeit mit einer Säure überſättiget, ſo ſcheidet ſich eine ſaure, weiße, kryſtalliniſche Subſtanz ab, die,

---

Die Campherſchwefelſäure bildet mit Baſen lösliche, theils kryſtalliſirbare, theils amorphe Salze. Das Kaliſalz erhält man beim Vermiſchen einer Auflöſung der Säure in ſtarkem Alkohol mit einer weingeiſtigen Kalilöſung in farbloſen, feinen Nadeln von ſtechend kühlendem Geſchmack, ähnlich dem des Bitterſalzes; in wäſſeriger Löſung trennt es ſich in ein ſaures, blumenkohlartiges und in ein baſiſches, in Nadeln kryſtalliſirtes Salz; in Alkohol und Aether iſt es wenig löslich. Es enthält kein Kryſtallwaſſer und hat zur Formel: $\underset{SO_2}{C_{18}}H_{14}O_3, KlO$. Das campherſchwefelſaure Ammoniak erhält man nur ſchwierig durch Ueberſättigen einer concentrirten Löſung der Säure mit Ammoniak. Es kryſtalliſirt in ſternförmigen Gruppirungen, ſchmeckt ſcharf, röthet Lackmus und löst ſich leicht in Waſſer, ſchwierig in Alkohol. Es enthält 2 Atome Waſſer und hat zur Formel: $\underset{SO_2}{C_{18}}H_{14}O_3, N_2H_6, 2H_2O$. Das Barytſalz bildet eine farbloſe gummige Maſſe, die unangenehm ſalzig und zugleich ſüß ſchmeckt, ſchwach Lackmus röthet, leicht löslich in Waſſer, wenig löslich in Alkohol iſt und beim Verbrennen ein Gemenge von Schwefelbaryum und ſchwefelſaurem Baryt hinterläßt. Seine Formel iſt $\underset{SO_2}{C_{18}}H_{14}O_3, BaO$. Das Kalkſalz verhält ſich wie das Barytſalz und hat eine analoge Zuſammenſetzung. Das campherſchwefelſaure Bleioxyd wird wie das Barytſalz erhalten; es iſt ebenfalls amorph, ſchmeckt ſüß, löst ſich leicht in Waſſer, nicht in Alkohol und beſteht aus: $\underset{SO_2}{C_{18}}H_{14}O_3, PbO$. Das Silberſalz bildet kryſtalliniſche Kruſten, iſt in Waſſer nicht ſo leicht löslich als die anderen Salze, ſchmeckt unangenehm metalliſch und röthet Lackmus. Man erhält es durch Sättigen einer wäſſerigen Löſung der Säure mit Silberoxyd und Verdampfen. Es hat zur Formel: $\underset{SO_2}{C_{18}}H_{14}O_3, AgO$. Das Kupferſalz iſt ſchwierig rein zu erhalten; es kryſtalliſirt warzenförmig und enthält 2 Atome Kryſtallwaſſer, weßhalb es zur Formel hat: $\underset{SO_2}{C_{18}}H_{14}O_3, CuO, H_4O_2$.

Die waſſerfreie Phosphorſäure verhält ſich nach Walters Verſuchen auf andere Weiſe zur waſſerfreien Campherſäure in der Wärme als die rauchende Schwefelſäure. Es findet nämlich bei dieſer Reaction eine beträchtliche und anhaltende Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlenſäure ſtatt, nach deren Beendigung ein flüſſiger, ölartiger Kohlenwaſſerſtoff überdeſtillirt. D. Ueberſ.

nachdem ſie gewaſchen und getrocknet worden, ohne Rückſtand deſtillirt werden kann.

Läßt man das Gemeng von Kalk und Kali bei gewöhnlichem Druck auf den Campher wirken, ſo erhält man nur ſchwierig dieſe Säure; zum guten Gelingen der Operation ſind ganz beſondere Temperaturumſtände erforderlich. Nimmt man hingegen die Operation in einer verſchloſſenen Röhre vor, ſo geht die Reaction und die Bildung dieſer Säure viel leichter vor ſich; indeſſen wirkt die Nothwendigkeit, die Operation unter einem ſtarken Drucke im Innern der Gefäße vorzunehmen, ſehr hinderlich ein, weil dabei die Gefäße öfter zerſpringen und der Inhalt herausgeſchleudert wird.

Die auf dieſe Weiſe erhaltene Säure kryſtalliſirt ſehr leicht aus Alkohol und beſonders aus einem Gemenge von Alkohol und Aether. Sie röthet ſchwach Lackmus und neutraliſirt die Baſen vollkommen. Sie ſchmilzt bei 80 ° und kocht ohne Veränderung bei 250 °. Das ſpecifiſche Gewicht ihres Dampfes iſt = 5,96, was beweiſt, daß ſie 4 Volumen Dampf liefert. Sie iſt unauflöslich in Waſſer, welchem ſie aber doch einen ſchwachen aromatiſchen Geruch ertheilt.

Die Analyſen dieſes Produktes führen zu folgenden Zahlen:

C_{40}	1530,4	71,02
H_{36}	225,0	10,40
O_4	400,0	18,58
	2155,4	100,00.

Vergleicht man dieſe Formel mit jener des Camphers, ſo ſieht man, daß die Campholſäure aus dem Campher durch Aufnahme von 2 Aequivalenten Waſſer entſteht.

Campholſaurer Kalk. Dieſes Salz iſt ſchneeweiß, kryſtalliniſch, löslich in Waſſer, und zwar viel leichter in kaltem als in warmem.

Im reinen Zuſtande erhält man es durch Behandlung der reinen Campholſäure mit überſchüſſigem Ammoniak und Vermiſchen der beinahe kochenden Flüſſigkeit mit Chlorcalciumlöſung.

Der campholſaure Kalk präcipitirt ſich als kryſtalliniſches Pulver; man waſcht ihn mit kochendem Waſſer aus und trocknet ihn bei 100 °. Er enthält:

C_{40}	1530,4	60,9
H_{36}	225,0	8,9
O_4	400,0	16,0
CaO	356,0	14,2
	2511,4	100,0.

Campholſaures Silberoxyd. Es wird als flockiger, weiſer, käſeartiger Niederſchlag durch Zerſetzung des neutralen campholſauren Ammoniaks mit ſalpeterſaurem Silberoxyd erhalten.

Die Analyſe dieſes Salzes führt zur Formel: $C_{40} H_{34} O_3$, AgO.

Campholen. Campholène.

3953. Deſtillirt man Campholſäure über waſſerfreie Phosphorſäure, ſo erhält man eine Flüſſigkeit, welche, wenn ſie durch eine neue Deſtillation gereiniget iſt, beſtändig bei 135° kocht.

Aus der Analyſe dieſes Produktes erhält man die Formel $C_{36} H_{32}$, welche 4 Volumen Dampf entſpricht.

Stellt man dieſe Formel mit jener der Campholſäure zuſammen, ſo bekommt man folgende Gleichung:

$$C_{40} H_{36} O_4 - H_4 O_2 - C_4 O_2 = C_{36} H_{32},$$

wodurch die Bildung des erhaltenen Kohlenwaſſerſtoffs erklärt wird.

Campholon. Campholone.

3954. Durch Deſtillation des campholſauren Kalkes bekommt man ein Oel, welches aus $C_{38} H_{34} O$ beſteht.

Dieſes Oel, welches Campholon genannt worden iſt, entſteht auf ähnliche Weiſe wie das Aceton und Benzon.

Camphogen. Camphogène.

3955. Wir haben geſehen, daß, wenn ein Gemenge von Campher und waſſerfreier Phosphorſäure der Deſtillation unterworfen wird, ſich ein Kohlenwaſſerſtoff bildet, der durch eine neue Deſtillation über waſſerfreie Phosphorſäure, Waſchen mit

Waſſer, Entwäſſern mit geſchmolzenem Chlorcalcium und abermalige Deſtillation rein erhalten wird.

Dieſe Verbindung iſt flüſſig, ſehr hell, beſitzt einen aromatiſchen Geruch und ein ſpecifiſches Gewicht von 0,860 bei einer Wärme von 15°; ſie kocht bei 175° und verflüchtiget ſich ganz ohne Zerſetzung. Sie beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

C_{40}	1530,4	90,3
H_{28}	174,7	9,7
	1705,1	100,0.

Dieſe Formel entſpricht 4 Vol. Dampf.

Die Bildung des Camphogens kann auf einfache Weiſe erklärt werden; es iſt nämlich:

$$C_{40}\,H_{32}\,O_2 - H_4\,O_2 = C_{40}\,H_{28}.$$

Camphenſchwefelſäure. Acide sulphocamphique.

3956. Wird das Camphogen mit etwas überſchüſſiger rauchender Schwefelſäure im Waſſerbade erwärmt, ſo findet eine Reaction ohne Entwicklung von ſchwefliger Säure ſtatt. Das Camphogen wird angegriffen und verſchwindet zuletzt; gleichzeitig entſteht eine neue Säure, wovon man ſich leicht überzeugen kann, wenn man die Flüſſigkeit mit kohlenſaurem Baryt oder kohlenſaurem Bleioxyd ſättiget. Die hierbei entſtehenden auflöslichen Salze kryſtalliſiren beim Erkalten der filtrirten Flüſſigkeit, vorausgeſetzt, daß die Sättigung mit einer wenig verdünnten Flüſſigkeit vorgenommen worden iſt. Iſt die filtrirte Flüſſigkeit zu verdünnt, ſo kann man die Kryſtalliſation leicht durch Eindampfen im Waſſerbade und Abkühlen bewerkſtelligen.

Die Camphenſchwefelſäure kann durch Zerſetzung des camphenſchwefelſauren Bleioxydes, wovon wir ſogleich ſprechen werden, mittelſt Schwefelwaſſerſtoff und Abdampfen der filtrirten Flüſſigkeit im luftleeren Raume erhalten werden; ſie bildet kleine zerfließliche Kryſtalle.

Camphenſchwefelſaures Bleioxyd. Dieſes Salz wird durch Sättigen der zuvor verdünnten ſchwefelſauren Flüſſigkeit mit kohlenſaurem Bleioxyd erhalten; es bildet ſich unlösliches ſchwefelſaures Bleioxyd und auflösliches camphenſchwefelſaures Bleioxyd, welches man vom ſchwefelſauren Salz durch

Filtration trennt. Das neue Salz ſetzt ſich beim Eindampfen der Flüſſigkeit im kryſtalliniſchen Zuſtand ab. Iſt die Kryſtalliſation beendiget, ſo kann man die zuerſt erhaltenen Kryſtalle wieder in warmem Waſſer löſen und abermals kryſtalliſiren laſſen. Das Salz bildet dann perlmutterartige Blättchen.

Die Analyſe dieſes Salzes giebt folgendes Reſultat:

C_{40}	1530,40	34,4
H_{34}	212,16	4,5
S_2	402,33	9,0
O_9	900,00	20,7
PbO	1394,50	31,4
	4439,39	100,0.

Man kann dieſe Zuſammenſetzung auf folgende Weiſe auslegen:

$$C_{40}\,\underset{SO_2}{H_{26}}\;S\,O_3,\;PbO + 4\,H_2\;O,$$

wornach dieſes Salz eine ähnliche Conſtitution hätte wie die naphthalinſchwefelſauren Verbindungen.

Wird das Salz bei 120° getrocknet, ſo verliert es 4 Atome Waſſer.

Camphenſchwefelſaurer Baryt. Die Bereitung dieſes Salzes iſt jener des camphenſchwefelſauren Bleioxydes ähnlich. Es bildet, wie dieſes, kryſtalliniſche Blättchen. Im erſten Augenblick ſchmeckt es ſehr unangenehm bitter, aber nach 1 bis 2 Minuten wird der Geſchmack zuckerig und ſüßlich, lakrizähnlich. Das Kalkſalz verhält ſich ebenſo. Das kryſtalliſirte Barytſalz beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

$$C_{40}\,\underset{SO_2}{H_{26}}\;S\,O_3,\;Ba\,O,\;4\,H_2\;O_2.$$

Wird das Camphogen in der Wärme mit rauchender Salpeterſäure behandelt, ſo wird es angegriffen und zuletzt in eine feſte, weiße und beſonders aus der Salpeterſäure kryſtalliſirende Subſtanz umgewandelt. Dieſe beſitzt einen unangenehmen Geruch und enthält viel Stickſtoff.

Gerhardt und Cahours haben gefunden, daß das von ihnen dargeſtellte und auf S. 47 beſchriebene Cymen dieſelbe Zuſammenſetzung, dieſelbe Dichtheit im flüſſigen und dampfförmigen Zuſtand, den nämlichen Kochpunkt und die nämlichen

chemiſchen Eigenſchaften wie das Camphogen beſitzt, was ſie nun veranlaßt hat, beide Stoffe als wirklich identiſch zu betrachten.

Campheröl. Huile de camphre.

Th. Martius und Ricker, Ann. d. Pharm. XXVII, 64. — Mulder, Ann. d. Pharm. XXXI, 71; auch J. f. prakt. Chem. XVII, 106. — Macfarlane, Ann. d. Pharm. XXXI, 72. — Pelouze, Compt. rend. 1841, S. 21; auch Ann. d. Ch. u. Pharm. XL, 326. — Gerhardt, Ann. d. Ch. u. Pharm. XLV, 34; auch J. f. prakt. Chem. XXVIII, 39.

3957. Dieſes Oel wird auf der Inſel Sumatra durch Anbohren des Campherbaumes, Dryobalanops Camphora, gewonnen. Die Menge des auf dieſe Weiſe erhaltenen Oeles iſt größer als zum Verbrauch erfordert wird, weßhalb ſein Preis ſehr niedrig iſt. Das ſpecifiſche Gewicht des rohen Oeles iſt 0,945 bei + 18°; ſtellt man es in die Kälte, ſo ſetzt es Campherkryſtalle ab; auch beim Verdampfen ſcheidet ſich daraus Campher aus. Salpeterſäure färbt es zuerſt roth und verwandelt es zuletzt in Campherſäure. Eſſigſäure von 1,07 löst es auf und bildet damit eine gelbe Flüſſigkeit. Bei der Analyſe giebt es folgendes Reſultat:

C_{40}	83,61
H_{32}	10,92
O	5,47
	100,00.

Es iſt ſchwer, dieſes Oel vollkommen vom dabei befindlichen Campher zu trennen. Im reinen Zuſtande hat es ein ſpecifiſches Gewicht von 0,91 und verflüchtiget ſich, ohne Campher zu hinterlaſſen. Sein Geruch iſt jenem des Camphers und dem des Cajeputöles zugleich ähnlich. Wenn man annehmen kann, daß das analyſirte Oel frei von Campher war, ſo könnte man es als eine niedrigere Oxydationsſtufe des Campherradikals betrachten. Der Campher wäre alſo $C_{40}\,H_{32} + O_2$ und das Oel $C_{40}\,H_{32} + O$.

Dieſe Subſtanz verbindet ſich mit Salzſäure und bildet damit ein wachsgelbes, dickes, an der Luft rauchendes Oel,

dem man den Salzſäureüberſchuß durch Waſſer nehmen kann, ſo daß es neutral wird. Es löst ſich davon eine geringe Menge in Waſſer auf, und ſcheidet ſich auf Zuſatz von Chlorcalcium wieder ab. Leitet man Chlorgas in rectificirtes Campheröl, ſo entwickelt ſich Salzſäure, und das Produkt der Reaktion gleicht, wenn es zur Entfernung des Chlors und der Salzſäure mit Waſſer gewaſchen worden, vollkommen dem ſalzſauren Campheröl.

Borneocampher. Camphre de Bornéo.

Pelouze, Compt. rend. 1841. S. 21; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XL. 326. Gerhardt, Ann. d. Ch. u. Pharm. XLV, 38; auch J. f. prakt. Chem. XXVIII, 45.

3958. Die Subſtanz, welche unter dem Namen Borneocampher bekannt iſt, wird aus Dryobalanops Camphora gewonnen und findet ſich in den hohlen Stämmen der alten Bäume. Dieſer Campher bildet kleine, weiße, durchſichtige, leicht zerreibliche Kryſtalle von einem Geruche, der zugleich an gewöhnlichen Campher und an Pfeffer erinnert, und einem brennenden Geſchmack, welcher jenem der ätheriſchen Oele ähnlich iſt. Nach Pelouze, welcher ihn näher unterſucht hat, iſt ſein ſpecifiſches Gewicht geringer als jenes des Waſſers. In dieſer Flüſſigkeit iſt er ſehr wenig löslich, leichtlöslich dagegen in Alkohol und Aether. Seine Form ſcheint ein ſechsſeitiges Prisma des rhomboëdriſchen Syſtems zu ſeyn. Er ſchmilzt nahe bei 198°, ſiedet bei 212° und deſtillirt bei dieſer Temperatur ohne Veränderung über. *) Er beſteht aus:

C_{40}	1530	78,20
H_{36}	225	11,51
O_2	200	10,29
	1955	100,00.

Dieſer Formel entſprechen 4 Vol. Dampf.

Wird der Borneocampher gelinde mit waſſerfreier Phosphorſäure erwärmt, ſo zerſetzt er ſich plötzlich unter Freiwer-

*) Der Borneocampher iſt alſo weniger flüchtig und nicht ſo leicht ſchmelzbar als der gewöhnliche Campher, und kann dadurch leicht von letzterem unterſchieden werden.
D. Ueberſ.

den von Wärme und ohne Gasentwicklung. Es entſteht Waſſer, das ſich mit der Phosphorſäure vereiniget, und ein neuer, mit dem Terpenthinöl iſomerer Kohlenwaſſerſtoff.

Dieſer Kohlenwaſſerſtoff beſteht nämlich aus:

C_{40}	. . . . .	1530	88,5
H_{32}	. . . . .	200	11,5
		1730	100,0.

Obiger Formel entſprechen ebenfalls 4 Vol. Dampf.

Dieſe Subſtanz wäre nach Gerhardt mit dem flüſſigen Borneocampher identiſch.*) Beide abſorbiren entwäſſertes ſalzſaures Gas, wie das Terpenthinöl, aber ihr Molecularzuſtand iſt nach Biot von jenem des letzteren Oeles verſchieden; auch haben ſie ſelbſt keinen gleichen Molecularzuſtand.

Läßt man feſten Borneocampher mit Salpeterſäure von mittlerer Stärke kochen, ſo entweichen in reichlicher Menge röthliche Dämpfe und auf der Oberfläche der Säure erſcheint bald eine ölartige Flüſſigkeit, aus welcher durch Waſſer leichte, weiße, amorphe Flocken präcipitirt werden, welche den Geruch und alle Eigenſchaften des gewöhnlichen Camphers haben. Die Zuſammenſetzung, der Schmelz- und Kochpunkt, die Sättigungscapacität für Salzſäure ſind bei beiden Stoffen identiſch. Dieſe Umwandlung des feſten Borneocamphers in den Campher von Laurus Camphora geht in der Kälte ſehr langſam vor ſich,

*) Gerhardt iſt nämlich mit einigen anderen Chemikern der Meinung, daß das weiter oben beſchriebene Campheröl im ganz reinen Zuſtande keinen Sauerſtoff enthalte, der darin aufgefundene Sauerſtoff alſo davon herrühre, daß das Oel etwas feſten Borneocampher aufgelöst enthält, welcher ſich aus dem Oel durch bloße Anziehung von Waſſer bilden kann. Gerhardt ſtützt ſeine Meinung auf die Beobachtung, das das von ihm dargeſtellte und auf S. 46 dieſes Bandes beſchriebene ſauerſtofffreie Baldrianöl, welches er für identiſch mit dem flüſſigen Borneocampher hält und Borneen nennt, ebenfalls durch Aufnahme der Elemente des Waſſers in Borneocampher, der von Gerhardt Borneol genannt wird, verwandelt werden kann, daher auch dieſes Oel eine gewiſſe Menge Camphers aufgelost enthält und ſauerſtoffhaltig wird, wenn man es einige Zeit lang an feuchter Luft ſtehen läßt.

Das ätheriſche Oel der Cubeben verhält ſich auf ähnliche Weiſe wie das Campheröl; es ſcheidet nämlich unter gewiſſen Umſtänden einen Campher, den ſogenannten Cubebencampher, in rhombiſchen Kryſtallen aus und giebt bei ſorgfältiger Rectifikation ein auf S. 41 beſchriebenes ſauerſtofffreies Oel von der Zuſammenſetzung des Terpenthinöls. Gerhardt vermuthet, daß auch der Cubebencampher mit dem Borneocampher identiſch ſey. D. Ueberſ.

wenigſtens wenn man hierzu keine Salpeterſäure von höchſter Concentration anwendet.

Nimmt man aber ſehr concentrirte Salpeterſäure, ſo iſt die Einwirkung ſo ſtark, daß man, um eine Explosion zu vermeiden, nur mit einer kleinen Menge arbeiten darf.

Pelouze, von dem die wichtige Beobachtung der Umwandlung des Borneocamphers in Laurineencampher gemacht worden iſt, hat ſich überzeugt, daß 100 Theile Borneocampher mehr als 96 Theile gewöhnlichen Campher geben, wodurch der Gedanke von der weſentlichen Bildung einer anderen organiſchen Verbindung beiſeitiget wird. Dieſe Umwandlung wird durch folgende Gleichung verſinnlichet:

$$C_{40}\ H_{36}\ O_2 - H_4 = C_{40}\ H_{32}\ O_2.$$

Es entſtehen alſo 2 Aequivalente Waſſer.

Mit $C_{40}\ H_{32} + H_4\ O_2$ würde man mithin den Borneocampher erhalten, der, indem er H_4 verliert, zu gewöhnlichem Campher würde. Dieſe Thatſachen ſcheinen die Formel des Camphers $C_{40}\ H_{28}$, $H_4\ O_2$, die wir anzunehmen geneigt ſind, zu beſtätigen.

Feſtes Pfeffermünzöl. Essence de Menthe concrète.

Blanchet und Sell, Ann. d. Pharm. VI, 293. — Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. L, 225; auch Pogg. Ann. XXVI, 536; auch Ann. d. Pharm. VI, 252. — Ph. Walter, Ann. de Chim. et de Phys. LXXII, 83; auch Ann. d. Pharm. XXXII, 288. — Kane, Journ. f. prakt. Chem. XX, 439.

3959. Aus dem amerikaniſchen Pfeffermünzöle ſcheidet ſich in der Kälte ein Stearopten aus, welches im reinem Zuſtande farbloſe Prismen bildet und den Geruch und Geſchmack des Pfeffermünzöles beſitzt. Dieſes feſte Oel iſt wenig löslich in Waſſer, leicht löslich in kaltem Holzgeiſt, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenſtoff, weniger löslich in Terpenthinöl. Sein Schmelzpunkt iſt bei 34° C. und ſein Siedpunkt bei 213°,5 C. unter einem Druck von 0,76. Bei längerem Kochen verändert es ſich etwas und bekommt eine bräunlichgelbe Farbe. Es brennt mit etwas rußender Flamme. Bringt man Kalium mit

17 *

dem Oel zuſammen, ſo oxydirt ſich jenes nach und nach. Unterſtützt man die Reaction durch Wärme, ſo wird die Maſſe teigartig; ſie trennt ſich beim Behandeln mit Waſſer in zwei Schichten, wovon die eine aus rothgefärbter Kalilauge, die andere wahrſcheinlich aus einem Gemenge von Oel mit einem eigenthümlichen Kohlenwaſſerſtoff, den wir weiter unten beſchreiben werden, beſteht. Aetzkali hat keine Wirkung auf das Oel. Von Brom wird es heftig angegriffen, wobei ſich Dämpfe von Bromwaſſerſtoffſäure entwickeln und eine Verbindung von ſchön rother Farbe entſteht. Jod wirkt nur ſchwach darauf.

Dieſes Oel beſteht aus:

C_{40}	1530,40	77,27
H_{40}	250,00	12,62
O_2	200,00	10,11
	1980,40	100,00.

Das durch den Verſuch gefundene ſpecifiſche Gewicht des Dampfes iſt 5,62. Geht man von obiger Analyſe aus, ſo hätte man:

C_{40}	16,864
H_{40}	2,752
O_2	2,205
	21,821

$$\frac{21,821}{4} = 5,455.$$

Durch die Wirkung des Chlors auf das feſte Pfeffermünzöl entſtehen unkryſtalliſirbare Produkte, wovon das eine flüſſig, das andere zähe iſt.

Das flüſſige Produkt, welches ſich im Schatten bildet, enthält:

C_{40}	1530	50,4
H_{31}	193	6,3
Ch_5	1106	36,5
O_2	200	6,8
	3029	100,0.

Es iſt ein intenſiv gelbes Oel, ſchwerer als Waſſer, von zuerſt erfriſchendem, dann bitterem, den Schlund ſtark reitzendem Geſchmack und eigenthümlichem Geruch; in kaltem Alkohol, Holzgeiſt, Aether und Terpenthinöl iſt es löslich. An der Sonne verliert es bei weiterer Einwirkung des Chlors eine

neue Menge Waſſerſtoff, wobei es ſeine Farbe verändert und zähe wird. Das zähe Produkt beſteht aus:

C_{40}	1530	35,5
H_{25}	156	3,6
Ch_{11}	2434	56,3
O_2	200	4,6
	4320	100,0.

Dieſes Produkt unterſcheidet ſich vom vorhergehenden durch ſeine zähe Conſiſtenz, gelblichgraue Farbe und ſchwere Auflöslichkeit in kaltem Alkohol. Concentrirte Schwefelſäure färbt es anfangs nicht, ſondern erſt nach längerer Zeit, während das erſtere Produkt von dieſer Säure augenblicklich roth gefärbt wird. Dieſe beiden Körper ſind wahrſcheinlich Gemenge.

Leitet man entwäſſertes ſalzſaures Gas in feſtes Pfeffermünzöl, ſo abſorbirt es davon eine gewiſſe Menge, wird zähe und nimmt eine blutrothe Farbe bei durchgehendem Licht und eine ſchwarze bei auffallendem Licht an. Kaltes Waſſer ſcheidet daraus Salzſäure und unverändertes Pfeffermünzöl ab.

Salpeterſäure färbt in der Kälte das Pfeffermünzöl blutroth, ohne Gasentwicklung; beim Erwärmen aber entwickeln ſich rothe Dämpfe nebſt Kohlenſäure. Bei dieſer Einwirkung entſteht eine neue Säure, welche mit Silberoxyd ein am Lichte ſich ſchnell veränderndes Salz bildet.

Menthen. Menthène.

3960. Ph. Walter hat den Namen Menthen einem Kohlenwaſſerſtoff gegeben, der durch Einwirkung von waſſerfreier Phosphorſäure auf feſtes Pfeffermünzöl entſteht. Die Operation wird in einer tubulirten Retorte vorgenommen, in welche man das geſchmolzene Oel gießt; zu dieſem ſetzt man dann ſo lange Phosphorſäure in kleinen Portionen, bis man keine Temperaturerhöhung mehr wahrnimmt. Die Flüſſigkeit trennt ſich in zwei Schichten, eine obere, ſehr bewegliche, blutrothgefärbte und in eine untere, dicke, ſehr dunkelrothe. Das Ganze wird der Deſtillation unterworfen, wobei in die Vorlage eine farbloſe Flüſſigkeit übergeht.

Die auf dieſe Weiſe erhaltene Flüſſigkeit iſt klar, durchſichtig, leicht beweglich, von angenehmem Geruche und erfri-

ſchendem Geſchmack. In Alkohol, Aether und Terpenthinöl iſt ſie leicht löslich, weniger in Holzgeiſt, unlöslich in Waſſer. Sie brennt mit intenſiver und rußender Flamme. Ihr Kochpunkt liegt bei 163°, ihr ſpecifiſches Gewicht beträgt 0,851 bei 21° C. Schwefelſäure übt in der Kälte keine Wirkung darauf aus. Flüſſige Salzſäure färbt ſich damit in der Kälte leicht gelb und beim Kochen roth, aber je reiner das Menthen iſt, deſto ſchwächer iſt dieſe Färbung. Brom wirkt ſtark darauf ein und bewirkt eine bräunlichrothe Färbung, von Jod wird es roth gefärbt. Das Menthen beſteht aus:

C_{40}	1530,40	87,18
H_{36}	225,00	12,82
	1755,40	100,00.

Das ſpecifiſche Gewicht des Dampfes hat man = 4,94 gefunden. Nach der oben angenommenen Formel hätte man:

C_{40}	16,8640
H_{36}	2,4768
	19,3408

$$\frac{19,3408}{4} = 4,8352.$$

Ein Aequivalent Menthen enthält alſo 4 Vol. Dampf.

Miſcht man in einer Reibſchale und in der Kälte einen Theil Pfeffermünzöl und zwei Theile Schwefelſäure zuſammen, ſo erhält man eine halbflüſſige, ſchön blutrothe Maſſe. Es findet dabei nur eine ſehr ſchwache oder ſelbſt gar keine Reaction ſtatt, denn ſättiget man die Säure mit einem Alkali, ſo bekommt man beinahe die ganze Menge angewandten Oeles wieder. Beim Erwärmen im Waſſerbade theilt ſich die halbflüſſige Maſſe in zwei Flüſſigkeiten, in eine leichtere, durchſichtige, welche oben auf ſchwimmt, und eine dicke, ſtark rothgefärbte, welche den Boden des Gefäßes einnimmt. Fährt man fort, die obere Schichte mit concentrirter Schwefelſäure zu behandeln, ſo lange als dieſe ſich noch färbt, ſo erhält man nach 6 bis 7 ſolchen Behandlungen ebenfalls Menthen.

Chlormenthen. Wirft man in geſchmolzenes Pfeffermünzöl kleine Stücke von Phosphorchlorid, ſo findet eine ſehr lebhafte Reaction ſtatt; es entwickeln ſich in reichlicher Menge ſalzſaure Dämpfe, das Menthen erwärmt ſich ſtark, verändert ſeine Farbe, wird zuerſt blau, dann roſenroth und zuletzt dun-

kelroth. Man fährt mit dem Zuſatz der Phosphorchloridſtücke ſo lange fort, als die Reaction dauert, und deſtillirt dann das Gemeng über etwas überſchüſſig zugeſetztes Phosphorchlorid. Man erhält zuerſt Phosphorchlorür, hierauf Phosphorchlorid, endlich erſcheint ein ſchwach gelblich gefärbter Körper, der ſich in der Vorlage verdichtet. Wird das Gemenge dieſer verſchiedenen Produkte mit Waſſer behandelt, ſo ſcheidet ſich ein gelber ölartiger Körper ab, der, nachdem er über Phosphorchlorid rectificirt, dann mit einer Auflöſung von kohlenſaurem Natron gewaſchen und mit Chlorcalcium entwäſſert worden, folgende Zuſammenſetzung beſitzt:

C_{40}	1530	69,91
H_{34}	212	9,77
Cb_{2}	442	20,32
	2184	100,00.

Das Chlormenthen beſitzt eine ſehr blaſſe Farbe, iſt leichter als Waſſer, ſchwerer als Alkohol, hat einen aromatiſchen Geruch, der an Muskatblüthe erinnert, einen erfriſchenden Geſchmack, löst ſich etwas in Waſſer, leichter in Holzgeiſt, Alkohol, Aether und Terpenthinöl; in der Wärme wird es vom Kalium mit Heftigkeit und unter Bildung von Chlorkalium zerſetzt; concentrirte Schwefelſäure färbt es in der Kälte blutroth. Es brennt mit rußender, grün eingefaßter Flamme, kocht bei ungefähr 204°, wobei es aber ſich zu verändern beginnt. Eine ſehr concentrirte alkoholiſche Auflöſung von Aetzkali wirkt ſelbſt nach langem Kochen nicht darauf ein.

Ueberchlormenthen. Das Menthen wird von Chlorgas unter Wärme- und Salzſäureentwicklung angegriffen, wobei es grün und zuletzt gelb gefärbt wird. Die gereinigte Flüſſigkeit iſt ſyrupartig, gelb, ſchwerer als Waſſer; ſie löst ſich in der Kälte in Alkohol und Holzgeiſt, noch leichter in Aether und Terpenthinöl und brennt mit rußender, grüneingeſäumter Flamme. Wird ſie mit concentrirter Schwefelſäure zuſammengeſchüttelt, ſo entſteht eine ſehr intenſiv rothe Färbung. Dieſe Verbindung enthält:

C_{40}	1530	39,18
H_{26}	162	3,15
Cb_{10}	2213	57,67
	3905	100,00.

Cedernöl. Essence de Cèdre.

Bonaſtre, Journ. de Pharm. XXIII, 177; auch Buchners Repert. 2. Reihe, XIII, 62. — Ph. Walter, Ann. de Chim. et de Phys. 3. série, I, 498 u. VIII, 354; auch Ann. d. Ch. u. Pharm. XXXIX, 247 u. XLVIII, 35; auch Journ. f. pr. Chem. XXVI, 232 u. XXX, 367.

3961. Das rohe Cedernöl bildet eine weiche, weiße, kryſtalliniſche Maſſe, die durch den Farbeſtoff des virginiſchen Cedernholzes etwas roth gefärbt iſt. Bei der Deſtillation im Oelbade fängt es zwiſchen 100° und 150° zu kochen an, allein das übergehende Deſtillat beſteht nur aus Waſſer, welches etwas feſtes Oel enthält. Das rohe, vom Waſſer befreite Oel erſtarrt bei 27°; im Moment des Feſtwerdens ſteigt der Thermometer plötzlich auf 32°.

Wird es von neuem im Oelbade erhitzt, ſo beginnt das Sieden bei 275° und fährt fort bis zu 292°; der größere Theil der Subſtanz aber deſtillirt bei 282° über. Nimmt man die Retorte aus dem Oelbade und ſetzt die Deſtillation über freiem Feuer fort, ſo ſteigt der Thermometer bis auf 300° C. Der Rückſtand in der Retorte iſt ſchwer flüſſig, ſtark braun gefärbt und beſteht aus Holzſtückchen, Farbſtoff und durch die hohe Temperatur zerſetztem Oel.

Das überdeſtillirte Produkt beſteht aus einer kryſtalliniſchen und einer flüſſigen Subſtanz und beſitzt eine ſtrohgelbe Farbe; durch Preſſen zwiſchen Leinwand kann das meiſte flüſſige Oel vom feſten geſchieden werden. Man behandelt dann die feſte Maſſe wiederholt mit gewöhnlichem Alkohol, der das flüſſige Oel viel leichter auflöst als das feſte, ſo daß jenes beim Kryſtalliſiren in der Mutterlauge zurückbleibt. Nach mehrmaligem Kryſtalliſiren aus Alkohol kann man das feſte Cedernöl vollkommen rein erhalten.

Das geſchmolzene und wieder erſtarrte Oel bildet eine kryſtalliniſche glänzende Maſſe; es hat einen eigenthümlichen aromatiſchen Geruch wie Cedernholz, aber keinen ſehr deutlichen Geſchmack; es ſchmilzt bei 74° C., iſt ſehr wenig löslich in Waſſer, leicht löslich in Alkohol, woraus es beim Erkalten in kryſtalliniſchen, ſeidenartig glänzenden Nadeln kryſtalliſirt.

Das im Metallbade beſtimmte ſpecifiſche Gewicht ſeines Dampfes iſt 8,4, und ſeine Zuſammenſetzung wird ausgedrückt durch:

C_{64}	2400	81,3
H_{56}	350	11,8
O_2	200	6,9
	2950	100,0.

Das nach dieſer Formel berechnete ſpecifiſche Gewicht iſt:

C_{64}	26,98
H_{56}	3,85
O_2	2,20
	33,03

$$\frac{33{,}03}{4} = 8{,}26.$$

Cedren. Cédrène.

3962 Aus dem feſten Cedernöl kann leicht ein Kohlenwaſſerſtoff erhalten werden, wenn man es im ſchmelzenden Zuſtande mit waſſerfreier Phosphorſäure behandelt. Letztere wird in kleinen Portionen hinzugefügt, um eine zu große Temperaturerhöhung zu vermeiden, welche bei Nichtbeachtung dieſer Vorſicht ſehr beträchtlich werden würde. Die Phosphorſäure färbt ſich ſchwarz und verwandelt ſich in eine ſchwerflüſſige Maſſe, auf deren Oberfläche ein flüſſiger gelber Körper ſchwimmt, den man durch Deſtillation abſcheiden kann.

Dieſer ölartige Körper wird noch ein- bis zweimal mit Phosphorſäure behandelt, bis ſich dieſe nicht mehr färbt. Um ſeine Reinigung zu vollenden, muß man ihn ſo lange über Kalium deſtilliren, bis ſich dieſes nicht mehr mit einem rothen Häutchen überzieht und das Oel ganz farblos übergeht. Das auf dieſe Weiſe dargeſtellte Cedren hat einen eigenthümlichen Geruch, der mit dem des kryſtalliſirten Cedernöles keine Aehnlichkeit mehr hat; ſein Geſchmack iſt anfangs ſchwach, wird aber bald anhaltend pfefferartig; es kocht bei 237°; ſein ſpecifiſches Gewicht iſt 0,984 bei 14°,5 C.

Es beſteht aus:

C_{64}	2400	88,08
H_{52}	325	11,92
	2725	100,00.

Das im Metallbad beſtimmte ſpecifiſche Gewicht ſeines Dampfes iſt = 7,9 gefunden worden. Das nach der Formel $C_{64}\ H_{52}$ berechnete iſt:

$$\begin{array}{lr} C_{64} \ldots\ldots & 26{,}98 \\ H_{52} \ldots\ldots & 3{,}57 \\ \hline & 30{,}55 \end{array}$$

$$\frac{30{,}55}{4} = 7{,}64.$$

Vergleicht man den Kochpunkt des Cedrens und Cetens, welche beiden Körper eine gleiche Zahl Kohlenſtoffäquivalente haben, ſo ſieht man, daß das an Waſſerſtoff ärmere Cedren flüchtiger iſt, denn es ſiedet bei 237°, während das waſſerſtoffreichere Ceten weniger flüchtig iſt und erſt bei 275° kocht.

Bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelſäure auf kryſtalliſirtes Cedernöl entſteht keine Cedrenſchwefelſäure. Dieſes Oel verhält ſich zur Schwefelſäure wie das feſte Pfeffermünzöl.

Die Wirkung des Phosphorchlorids auf Cedernöl iſt jener deſſelben Körpers auf das Pfeffermünzöl ähnlich. Man erhält einen ſehr ſchwer zu reinigenden, aromatiſch riechenden Köper.

Das flüſſige Cedernöl erhält man, wenn man es vom größten Theil des feſten Oeles durch Preſſen trennt und mehrmals ſorgfältig deſtillirt, wobei man nur die zuerſt übergehenden Portionen auffangt. Die letzten, in der Retorte zurückbleibenden Antheile enthalten mehr oder weniger feſtes Oel. Auf dieſe Weiſe gewinnt man endlich eine zwiſchen 264° und 268° kochende Flüſſigkeit, welche durch mehrmalige Rectifikation über Kalium ganz farblos erhalten werden kann. Wird dieſe der Analyſe unterworfen, ſo bekommt man ein Reſultat, welches dem bei der Analyſe des künſtlichen durch Behandlung des feſten Oeles mit waſſerfreier Phosphorſäure und Kalium dargeſtellten Cedrens erhaltenen ganz gleich iſt.

Das flüſſige Cedernöl hat einen angenehmeren Geruch als das Cedren; ſein ſpecifiſches Gewicht iſt 0,98 bei 14° C., alſo daſſelbe wie das des Cedrens; auch ſein Kochpunkt ſtimmt mit jenem des künſtlichen Cedrens überein.

Es beſteht, wie man ſieht, eine offenbare Analogie zwiſchen dem Cedren und feſten Cedernöl und dem Borneen und Borneocampher. Man ſollte alſo die Wirkung der Salpeterſäure auf das Cedernöl ſtudiren.

Helenin. Hélénine.
(Alantcampher.)

Geoffroy und Lefebure, Traité de Chimie, Paris 1660, II. — Neumann, deſſen Chemie, Dresden 1755, I, 746. — Dehne, Crells chem. Journ. III, 12. — Hoffmann, Taſchenbuch für Scheidekünſtler, ꝛc. 1787, S. 150. — Krüger u. Corvinus, Scherers Journ VII, 575. — Funke, Trommsdorffs Journ. d. Pharm. XVII., No. 1, 74. — John, deſſen chem. Schriften IV, 64. — Dumas, Journ. de Pharm. XXI, 192; auch Annal. d. Pharm. XV, 159; auch Journ. f. prakt. Chem. IV, 434. — Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. LXXII, 163; auch Ann. d. Ch. u. Pharm. XXXIV, 192; auch Journ. f. prakt. Chem. XX, 47.

3963. Dieſe Subſtanz, welche vor langer Zeit von Geoffroy d. j. und Lefebure in der Alantwurzel (Inula Helenium) entdeckt worden iſt und den wirkſamen Beſtandtheil dieſer Wurzel zu bilden ſcheint, wird durch Deſtillation der letzteren mit Waſſer erhalten; ſie geht mit den Waſſerdämpfen über und verdichtet ſich als ein gelbes, nachher feſt werdendes Oel. Im kryſtalliſirten Zuſtande wird das Inulin durch Erkaltenlaſſen eines concentrirten alkoholiſchen Auszuges der Alantwurzel erhalten. Es kryſtalliſirt in vierſeitigen, vollkommen weißen Prismen von ſehr ſchwachem Geruch und Geſchmack; es iſt unauflöslich in Waſſer, leichtlöslich hingegen in Alkohol und Aether, auch in ätheriſchen Oelen und in Kreoſot iſt es in jedem Verhältniſſe löslich. Es ſchmilzt bei 72°, kocht zwiſchen 275° und 280° und verflüchtiget ſich vor dem Kochen unter Verbreitung eines ſehr ſchwachen Geruches der mit dem des Patchouly-Oeles Aehnlichkeit hat; indeſſen verändert es ſich bei dieſer Temperatur mehr oder weniger, ſo daß ſich das ſpec. Gewicht ſeines Dampfes nicht beſtimmen läßt. Läßt man das Helenin bei gelinder Wärme ſchmelzen, ſo erſtarrt es beim Erkalten wieder zu einer kryſtalliniſchen Maſſe; läßt man aber die Wärme einige Minuten lang einwirken, ſo beſitzt die wieder erſtarrte Maſſe keine kryſtalliniſche Textur und gleicht dem äußeren Anſehen nach viel dem Colophonium.

Wird das Helenin mit Kalilauge erwärmt, ſo ſchmilzt es und löst ſich zuletzt auf; auf Zuſatz einiger Tropfen Salzſäure zur Auflöſung wird daraus das Helenin unverändert präcipi-

tirt; auch von einer weingeiſtigen Kalilöſung wird es nicht zerſetzt. Erhitzt man es mit trocknem Aetzkali, ſo verflüchtiget ſich ein großer Theil davon, während ein anderer Theil verkohlt wird; beim Auflöſen des Rückſtandes in Waſſer erhält man eine braun gefärbte Flüſſigkeit, die durch Säuren ſchwach getrübt wird.

Concentrirte Schwefelſäure löst das Helenin bei gewöhnlicher Temperatur mit weinrother Farbe auf; es entweicht dabei keine ſchweflige Säure, wenn man Erwärmung vermeidet. Die Auflöſung enthält dann eine beſondere Säure, die wir Heleninſchwefelſäure nennen wollen.

Bei gewöhnlicher Temperatur abſorbirt das Helenin eine große Menge ſalzſauren Gaſes und wird unter violetter Färbung flüſſig.

Salpeterſäure von mittlerer Concentration verwandelt das Helenin in der Wärme in ein ſtickſtoffhaltiges Harz, das wir Nitrohelenin nennen.

Waſſerfreie Phosphorſäure übt auf das Helenin dieſelbe Einwirkung aus wie auf den Campher, indem ſie es in einen Kohlenwaſſerſtoff verwandelt, den ich wegen der Analogie mit dem Camphen Helenen nennen werde.

Chlorgas wirkt in der Kälte, ſelbſt im Sonnenlicht, nicht auf Helenin; beim Erwärmen aber entwickelt ſich Salzſäure und es entſteht durch Subſtitution eines Theils Waſſerſtoff durch Chlor ein harzartiger Körper.

Wird das Helenin mit Aetzkalk deſtillirt, ſo liefert es eine gelbliche, brennbare, neutrale Flüſſigkeit, die ſich nicht mit Waſſer miſchen läßt und dem Aceton ähnlich riecht.

Das Helenin hat folgende Zuſammenſetzung:

C_{30}	1146,6	77,92
H_{20}	124,8	8,41
O_2	200,0	13,67
	1471,4	100,00.

Die Zuſammenſetzung des Nitrohelenins wird durch C_{30} H_{18} O_2 Az_2 O_2 und jene des Chlorhelenins durch C_{30} H_{18} O_2 Ch_2 ausgedrückt; dieſe Stoffe ſind alſo vom Helenin in Beziehung auf die Zuſammenſetzung nur dadurch verſchieden, daß ein Aequivalent Waſſerſtoff im erſteren durch ein Aequi-

valent ſalpetrigen Dampfes und im zweiten durch ein Aequivalent Chlor erſetzt iſt.

Helenen. Hélénène.

3964. Bei der Deſtillation eines Gemenges von waſſerſtoff-freier Phosphorſäure und Helenin erhält man in der Vorlage eine gelbliche Flüſſigkeit, die leichter als Waſſer iſt und einen ſchwachen, dem des Acetons ähnlichen Geruch beſitzt. Dieſelbe hat eine conſtante Zuſammenſetzung, nachdem ſie zur Entfernung von noch dabei befindlichem Helenin mehrmals mit rauchender Schwefelſäure und Waſſer behandelt, mit Chlorcalcium entwäſſert und einigemale rectificirt worden iſt. Ihre Analyſe giebt folgendes Reſultat:

C_{30}	1146,6	89,8
H_{16}	99,8	10,2
	1246,4	100,0.

Das Helenin verwandelt ſich alſo unter Verluſt von 2 Atomen Waſſer in Helenen.

Dieſer Kohlenwaſſerſtoff iſt im reinen Zuſtande flüſſig, farblos, leichter als Waſſer, von ſcharfem Geſchmack und ſchwachem acetonähnlichem Geruche; er brennt mit rußender Flamme und kocht ungefähr bei 200°. Rauchende Schwefelſäure wirkt in der Kälte nicht darauf, weßhalb man ſich ihrer bedienen kann, um das Helenin, welches ſich noch im rohen Produkt befindet, zu entfernen. In der Wärme ſchwärzt ſich aber das Gemenge mit dieſer Säure. Rauchende Salpeterſäure färbt ihn zuerſt roth, dann grün; bei Zuſatz von Waſſer ſcheidet ſich das, wie es ſcheint, unveränderte Helenen auf der Oberfläche der Säure aus. Wird es in der Wärme mit Salpeterſäure behandelt, ſo verharzt es ſich.

Wir wollen hier die Formeln zuſammenſtellen, durch welche die Zuſammenſetzung des Helenins und der daraus entſtehenden Verbindungen ausgedrückt wird:

$C_{30}\,H_{20}\,O_2$ . . . . . Helenin.
$C_{30}\,H_{20}\,O_2 + Ch_2\,H_2$ Chlorwaſſerſtoffſaures Helenin.
$C_{30}\,\begin{matrix}H_{18}\\Ch_2\end{matrix}\,O_2$ . . . . . Chlorhelenin.

C_{30} H_{18} O_2 + Ch_2 H_2 Chlorwaſſerſtoffſaures Chlor-
Ch_2 helenin.

C_{30} H_{18} O_2 . . . . . . Nitrohelenin.
Az_2 O_4

C_{30} H_{16} . . . . Helenen.

Anisöl. Essence d'Anis.

Th. v. Sauſſure, Ann. de Chim. et de Phys. XIII, 280; auch Schweigg. Journ. XXIX, 178. — Blanchet u. Sell, Ann. d. Pharm. VI, 287. — Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. L, 225; auch Pogg. Annal. XXVI, 536; auch Ann. d. Pharm. VI, 253. — Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. 3. serie, II, 274; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XLI, 56; auch Journ. f. pr. Chem. XXIV, 337. — Gerhardt, Journ. f. pr. Chem. XXVIII, 51.

3965. Dieſes Oel wird aus dem Anisſamen (Pimpinella Anisum) gewonnen; es iſt gelblich und bei einer Wärme von 10° feſt. Das rohe Oel beſteht aus zwei Oelen, einem feſten und einem flüſſigen, welche durch wiederholtes Auspreſſen zwiſchen Filtrirpapier bei niedriger Temperatur leicht von einander getrennt werden können. Wenn das Papier nichts mehr einſaugt, löst man das feſte Oel in Alkohol von 85° auf. Durch zwei- bis dreimalige Kryſtalliſation aus dieſer Flüſſigkeit erhält man ein vollkommen reines Produkt. Das flüſſige Oel kann dargeſtellt werden, wenn man die zum Auspreſſen des rohen Oeles angewendeten Papiere mit Alkohol behandelt, allein auf dieſe Weiſe kann man es nicht von einer gewiſſen Menge immer noch dabei befindlichen feſten Oeles befreien.

Das auf die angegebene Weiſe bereitete feſte Oel iſt weiß, kryſtalliſirt in ſtark glänzenden Blättern, hat beinahe daſſelbe ſpecifiſche Gewicht wie deſtillirtes Waſſer und beſitzt einen viel ſchwächeren aber angenehmeren Geruch als das rohe Oel. Es iſt ſehr leicht zerreiblich, beſonders bei 0°, ſchmilzt ungefähr bei 18° und kocht bei 224°.

Wird es ſehr lange in Berührung mit Sauerſtoffgas oder trockner oder feuchter Luft in Berührung gelaſſen, ſo verändert es ſich nicht, ſo lange es feſt iſt, wird es aber flüſſig

erhalten, ſo erleidet es nach und nach eine Veränderung, und verliert zuletzt die Kryſtalliſationsfähigkeit. Bei zweijähriger Verlängerung dieſes Verſuches verharzt ſich das Oel.

Concentrirte und kochende Aetzlaugen haben ſelbſt bei mehrſtündiger Berührung keine Wirkung auf das Oel; ebenſo verhält ſich eine weingeiſtige Auflöſung der ätzenden Alkalien. Man kann das Oel ſogar bei der Temperatur ſeines Kochpunktes mit den feſten Alkalien zuſammenbringen, ohne daß es dadurch verändert wird; befolgt man aber die von uns weiter oben beſchriebene, zur Darſtellung der Campholſäure durch Einwirkung der Alkalien auf Campher angewandte Methode, ſo beobachtet man eine Veränderung des Oeles und die Bildung einer beſonderen Säure. Starke Säuren, wie die Schwefelſäure, Phosphorſäure ꝛc., verwandeln in der Kälte das Aniſöl in eine mit ihm iſomere Subſtanz. Oxydirende Säuren endlich, wie Chromſäure und beſonders Salpeterſäure liefern damit intereſſante Zerſetzungsprodukte. *)

Das feſte Aniſöl beſteht aus:

C_{40}	1500	81,08
H_{24}	150	8,10
O_2	200	10,82
	1850	100,00. **)

*) Durch die Reaction der Chromſäure auf Aniſöl und ebenſo auf Sternanis- und Fenchelöl entſtehen nach Perſoz (Journ. f. prakt. Chem. XXV, 55) außer Eſſigſäure zwei kryſtalliſirbare Säuren, die Umbellinſäure und Badianſäure, wovon die erſtere in ihren Reactionen mit der Benzoe- und Zimmtſäure übereinkommt und in kaltem Aether] ſchwer löslich iſt, während ſich die Badianſäure leicht in Aether auflöst.

Es kann erſt durch weitere Verſuche entſchieden werden, in wie ferne dieſe Säuren mit der weiter unten beſchriebenen Anisſäure, die durch Einwirkung der Salpeterſäure auf Anisſäure entſteht, übereinſtimmen oder davon abweichen.

D. Ueberſ.

**) Das feſte Aniſöl iſt alſo ebenſo zuſammengeſetzt, wie das auf S. 136 beſchriebene Cuminol, allein beide Oele verhalten ſich ganz verſchieden zu andern Körpern.

Das feſte Aniſöl iſt ferners iſomer mit dem minder flüchtigen Theil des ätheriſchen Oeles aus Artemisia Dracunculus, und beide werden durch Salpeterſäure auf gleiche Weiſe verändert.

Endlich haben die feſten Theile des Aniſöles, Fenchelöles und Sternaniſöles nicht nur eine gleiche Zuſammenſetzung, ſondern auch gleiche Eigenſchaften, ſie ſind alſo identiſch, weßhalb alles oben vom feſten Aniſöl und deſſen Zerſetzungsprodukten Geſagte auch vom Fenchel- und Sternanis-Stearopten gilt. Der Ueberſ.

Bromanisal. Mit dieſem Namen wird die kryſtalliſirte Subſtanz bezeichnet, die durch Einwirkung von Brom auf feſtes Anisöl entſteht. Gießt man nach und nach Brom auf das Oel, ſo bewirkt jeder damit in Berührung kommende Tropfen beträchtliche Temperaturerhöhung, die Farbe des Broms verſchwindet, und es entwickelt ſich Bromwaſſerſtoffſäure in reichlicher Menge; ſetzt man einen geringen Ueberſchuß von Brom hinzu und überläßt die Subſtanz ſich ſelbſt, ſo erſtarrt ſie zu einer Maſſe. Bei Anwendung von kleinen Mengen Aether entzieht man dem rohen Produkt ein bromhaltiges Oel; wird der Rückſtand in kochendem Aether gelöst, ſo ſcheiden ſich beim Erkalten Kryſtalle ab, welche noch ein wenig mit dem vorhergehenden Oele verunreiniget ſind, aber von dieſem leicht durch Preſſen zwiſchen Filtrirpapier und erneute Kryſtalliſationen aus Aether befreit werden können.

Im reinen Zuſtande iſt dieſe Subſtanz farblos und bildet ziemlich große, ſtark glänzende Kryſtalle; ſie iſt geruchlos, unlöslich in Waſſer, etwas löslich in Alkohol, viel löslicher in Aether. Eine Temperatur von etwas über 100° reicht hin, ſie zu verändern; bei der Deſtillation zerſetzt ſie ſich vollkommen unter Entwicklung von Bromwaſſerſtoffſäure. Ueberſchüſſiges Brom ſcheint nicht darauf einzuwirken.

Das Bromanisal beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

C_{40}	1500,0	31,60
H_{18}	112,5	2,40
Br_6	2934,0	61,80
O_2	200,0	4,20
	4746,5	100,00.

Die Einwirkung des Chlors auf das feſte Anisöl iſt viel verwickelter als jene des Broms. Die dabei entſtehenden Produkte enthalten deſto mehr Chlor, je länger die Subſtanz der Einwirkung dieſes Gaſes ausgeſetzt bleibt. Sie ſind bei gewöhnlicher Temperatur halbflüſſig, und bieten demnach keine Gewährleiſtung für die Reinheit dar.

Aniſoïn.

3966. Schüttelt man feſtes Aniſöl mit kleinen Mengen concentrirter Schwefelſäure, ſo erhitzt es ſich ſtark und färbt ſich ſchön blutroth. Wird die Säure tropfenweiſe zugeſetzt und das Gefäß, worin man die Miſchung vornimmt, gehörig abgekühlt, ſo geht die Reaction vollkommen ohne Entwicklung ſchwefliger Säure vor ſich. Hat man die Säure in größerer Menge hinzugebracht, z. B. das drei- bis vierfache Gewicht des Oeles, ſo wird dieſes vollkommen aufgelöst; ſetzt man nach 24 Stunden zu dieſer Auflöſung Waſſer, ſo ſcheidet ſich auf der Oberfläche der Flüſſigkeit eine ölige Subſtanz ab, die verändertes Oel iſt, während ein anderer Theil aufgelöst bleibt und wahrſcheinlich eine der Schwefelweinſäure analoge Verbindung bildet. Iſt die Säure in viel geringerer Menge angewendet worden, z. B. ½ Theil Säure auf 1 Theil Oel, ſo wird dieſes vollſtändig in eine harzartige Subſtanz verwandelt. Durch längeres Kochen mit Waſſer kann man dieſer den größten Theil, jedoch nicht die ganze Menge der Schwefelſäure entziehen. Man muß, um die Subſtanz ganz rein zu bekommen, zu einer vorſichtigen Deſtillation ſeine Zuflucht nehmen, wobei aber viel verloren geht.

Im reinen Zuſtande iſt dieſe Subſtanz feſt, vollkommen weiß, farblos, etwas über 100° ſchmelzbar, ſchwerer wie Waſſer und darin unlöslich, kaum löslich in Alkohol, ſelbſt in heißem, löslicher in Aether und flüchtigen Oelen. Sie löst ſich in concentrirter Schwefelſäure und färbt dieſe ſchön roth; durch Waſſer wird ſie aus dieſer Auflöſung wieder präcipitirt. Wird ihre ätheriſche Auflöſung zum freiwilligen Verdunſten hingeſtellt, ſo wird die Subſtanz in Form kleiner mikroskopiſcher Nadeln abgeſchieden. Sie entzündet ſich beim Erhitzen an der Luft und brennt unter Verbreitung eines aromatiſchen Geruches nach Art der Harze.

Dieſe Subſtanz, welche den Namen Aniſoïn erhalten hat, entſteht nicht nur unter dem Einfluſſe concentrirter Schwefelſäure, ſondern auch bei Berührung mit andern ſtarken Säuren und beſonders durch Einwirkung der Phosphorſäure.

Gewiſſe waſſerfreie Chloride können dieſe Veränderung des Aniſöles ebenfalls bewirken. Das Aniſoïn beſteht aus:

C_{40}	1500	81,08
H_{24}	150	8,10
O_2	200	10,82
	1850	100,00.

Die Schwefelſäure ꝛc. verwandelt alſo das Aniſöl in einen damit iſomeren Körper.

Wirkung der Salpeterſäure auf Aniſöl.

3967. Die Salpeterſäure bildet bei ihrer Einwirkung auf feſtes Aniſöl, je nach dem Grade ihrer Concentration, verſchiedene Subſtanzen.

Wendet man rauchende Salpeterſäure an, ſo entſteht eine ſehr lebhafte Reaction; es entwickeln ſich reichliche, röthliche Dämpfe, und man erhält einen harzartigen Körper.

Gebraucht man ſtatt rauchender Säure eine Säure von 36°, ſo findet auch noch eine ſehr lebhafte Einwirkung ſtatt; das Oel verwandelt ſich in eine röthliche ölige Subſtanz, die ſchwerer als Waſſer iſt; bei verlängerter Einwirkung der Salpeterſäure verſchwindet alle ölige Subſtanz, und gießt man bei dieſem Zeitpunkt Waſſer zur ſauren Flüſſigkeit, ſo ſcheiden ſich gelbe Flocken aus, die aus einer ſtickſtoffhaltigen Säure beſtehen, wovon wir ſogleich ſprechen wollen.

Bei Anwendung einer Säure von 23 bis 24° Stärke iſt die Einwirkung viel weniger lebhaft; es bilden ſich bei dieſer Reaction zwei Produkte: ein röthliches ſchweres Oel und eine in ſchönen Nadeln kryſtalliſirende ſtickſtofffreie Säure, die ſich ohne Zerſetzung verflüchtiget und durch die Geſammtheit ihrer Eigenſchaften an die Benzoe- und Zimmtſäure anreiht.

Nimmt man endlich eine Salpeterſäure von nur 10 bis 12° Stärke, ſo entſteht ſehr wenig von der vorhergehenden Säure, hingegen eine große Menge des rothen ſchweren Oeles. Unterwirft man dieſes einer ſorgfältigen Deſtillation, ſo erhält man ein gelb gefärbtes Oel, welches Aniſſäure aufgelöst enthält, während in der Retorte ein reichlicher Rückſtand von

Kohle bleibt. Durch Schütteln des rohen Oeles mit verdünnter Kalilauge wird ihm die Aniſſäure entzogen; man waſcht es dann noch mehrmals mit Waſſer aus, entwäſſert es mit Chlorcalcium und rectificirt es.

3968. Das auf dieſe Weiſe gereinigte Oel iſt beinahe farblos; es hat einen ziemlich angenehmen aromatiſchen Geruch und iſt viel ſchwerer als Waſſer. Setzt man es einige Zeit lang der Luft aus, ſo abſorbirt es Sauerſtoff und verwandelt ſich in Aniſſäure. Dieſelbe Umwandlung geſchieht augenblicklich unter dem Einfluſſe ſchmelzenden Aetzkalis. Wir haben alſo an dieſem Oele alle Eigenſchaften einer Waſſerſtoffverbindung, und wollen es deßhalb Aniſylwaſſerſtoff nennen.

Dieſe Subſtanz giebt bei der Analyſe:

C_{32}	1200,0	70,58
H_{16}	100,0	5,88
O_4	400,0	23,54
	1700,0	100,00.

3969. Mit dem Aniſylwaſſerſtoff bildet ſich gleichzeitig die dieſer Waſſerſtoffverbindung entſprechende Aniſſäure (acide anisique). Man ſtellt ſie im reinen Zuſtande durch Zerſetzung ihres Bleiſalzes mittelſt Schwefelwaſſerſtoff dar. Die auf dieſe Weiſe erhaltene Säure wird in Alkohol aufgelöst, woraus man ſie beim freiwilligen Verdampfen in ſchönen Kryſtallen erhält. Ihre Reinigung kann durch Sublimation vollendet werden.

Die reine Aniſſäure iſt feſt, farblos, geruchlos und in langen, ſtark glänzenden Nadeln kryſtalliſirbar. Sie iſt kaum löslich in kaltem, aber in großer Menge löslich in kochendem Waſſer, und ſcheidet ſich aus der kochendheiß geſättigten Löſung beim Erkalten wieder in Kryſtallen aus.

In Alkohol und Aether löst ſie ſich ſehr leicht, und zwar mehr in der Wärme als in der Kälte auf; ſie bildet mit Alkalien und Erden lösliche, kryſtalliſirbare Salze. Ihre Verbindungen mit Blei- und Silberoxyd ſind wenig löslich, ungefärbt und ſcheiden ſich beim Erkalten der kochend heißen Auflöſung in Geſtalt perlmutterartigglänzender, kryſtalliniſcher Schuppen ab; mit Ammoniak bildet ſie ein in ſehr großen Würfeln kryſtalliſirbares Salz.

Dieſe Säure iſt auch, wie die Benzoë- und Zimmtſäure, ohne Zerſetzung flüchtig; ſie bringt mit Eiſenoxydſalzen einen Niederſchlag hervor und hat keine Wirkung auf die Eiſenoxydulſalze. Sie beſteht aus:

C_{32}	1200,0	63,15
H_{16}	100,0	5,26
O_6	600,0	31,59
	1900,0	100,00. *)

Das bei 120° im luftleeren Raume getrocknete aniſsſaure Silberoxyd enthält:

C_{32}	1200,0	37,04
H_{14}	87,5	2,70
O_5	500,0	15,44
AgO	1451,6	44,82
	3239,1	100,00.

Daraus erſieht man, daß die kryſtalliſirte Säure ein Atom Waſſer enthält.

Aniſsſäureäther. Dieſe Verbindung kann leicht nach folgender Methode erhalten werden. Man löst die Aniſsſäure in dem 5 bis 6fachen Gewicht abſoluten Alkohols und ſättiget die Löſung in einer Retorte bei einer Temperatur von beiläufig 75° mit ſalzſaurem Gas. Deſtillirt man die Flüſſigkeit bis zur Trockne, ſo erhält man ein alkoholiſches Deſtillat, woraus durch Zuſatz einer gewiſſen Menge Waſſers eine ſehr ſchwere ölige Flüſſigkeit abgeſchieden wird. Dieſe beſteht, wenn ſie durch wiederholtes Waſchen, Entwäſſern mit Chlorcalcium und Rectification über überſchüſſiges Bleioxyd gereiniget worden iſt, aus:

C_{40}	1500,0	66,66
H_{24}	150,0	6,66
O_6	600,0	26,68
	2250,0	100,00.

Dieſe Formel kann zerlegt werden in:

$$C_{32}\ H_{14}\ O_5,\ C_8\ H_{10}\ O.$$

*) Ebenſo iſt auch, wie ſchon früher erwähnt, das ätheriſche Oel von Gaultheria procumbens (ſalicylſaure Methyloxyd) zuſammengeſetzt. D. Ueberſ.

3970. Chloranisſäure. Acide chloro-anisique. Die Anisſäure verliert unter Einfluß des Chlors 1 Aequivalent Waſſerſtoff und nimmt dafür 1 Aequivalent Chlor auf. Die dadurch entſtehende neue Säure kryſtalliſirt in feinen, ſtark glänzenden Nadeln und beſitzt ſonſt analoge Eigenſchaften wie die Anisſäure.

Dieſe Verbindung enthält:

C_{32}	1200,0	51,50
H_{14}	87,5	3,75
Ch_2	442,6	18,99
O_6	600,0	25,76
	2330,1	100,00.

Chloranisſäureäther. Dieſe Verbindung wird erhalten, entweder durch Sättigung einer alkoholiſchen Auflöſung von Chloranisſäure mit ſalzſaurem Gas, oder durch Einwirkung von Chlorgas auf Anisſäureäther. Das nach der einen oder anderen Methode dargeſtellte Produkt wird durch mehrmaliges Kryſtalliſiren aus Aether gereiniget, worauf es weiße und glänzende Nadeln darſtellt.

Dieſer Aether beſteht aus:

C_{40}	1500,0	55,97
H_{22}	137,5	5,13
Ch_2	442,6	16,51
O_6	600,0	22,39
	2680,1	100,00.

Dieſe Formel läßt ſich auf folgende Weiſe zerlegen:

$$C_{32}\ \overset{}{\underset{Ch_2}{H_{12}}}\ O_5,\ C_8\ H_{10}\ O.$$

3971. Wenn man auf gepulverte Anisſäure nach und nach Brom gießt, ſo wird viele Wärme frei, und es entwickeln ſich reichliche Dämpfe von Bromwaſſerſtoffſäure; fährt man fort, Brom zuzuſetzen, bis keine Einwirkung mehr ſtatt findet, ſo erhält man eine gelbliche Maſſe, die durch mehrmaliges Kryſtalliſiren aus abſolutem Alkohol gereiniget werden kann und dann ſehr dünne, ſtark glänzende, nadelförmige Kryſtalle darſtellt. Dieſe Subſtanz iſt wenig löslich in Waſſer, ziemlich löslich in Alkohol und Aether und ohne Zerſetzung flüchtig.

Wird der Anisſäureäther auf gleiche Weiſe behandelt, ſo

verwandelt er ſich in eine feſte und kryſtalliniſche Subſtanz, welche ebenſo gereiniget wird, wie der Chloraniſſäureäther.

Die Zuſammenſetzung der Bromaniſſäure und des Bromaniſſäureäthers wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$C_{32}\,\begin{matrix}H_{12}\\Br_2\end{matrix}\,O_5,\ H_2O$$

und $$C_{32}\,\begin{matrix}H_{12}\\Br_2\end{matrix}\,O_5,\ C_8\,H_{10}\,O.$$

Aniſſalpeterſäure. Acide nitranisique.

Kocht man Aniſöl ſo lange mit Salpeterſäure von 36°, bis die anfangs entſtandene ölartige Subſtanz wieder ganz verſchwunden iſt, und vermiſcht man dann die ſaure Flüſſigkeit mit Waſſer, ſo präcipitiren ſich gelbliche Flocken, welche unreine Aniſſalpeterſäure ſind. Um dieſe zu reinigen, muß man ſie mehrmals mit deſtillirtem Waſſer waſchen, hierauf in Ammoniak auflöſen und das gebildete Salz kryſtalliſiren laſſen, bis es faſt farblos iſt. Das auf dieſe Weiſe gereinigte Ammoniakſalz wird in Waſſer gelöst und durch eine Säure zerſetzt, um die Aniſſalpeterſäure zu präcipitiren, deren Reinigung man durch Auswaſchen mit deſtillirtem Waſſer vollendet.

Die auf ſolche Art dargeſtellte Säure iſt gelblichweiß und ſehr wenig löslich in Waſſer, ſelbſt in heißem. Alkohol löst ſie in der Wärme ziemlich leicht auf. Iſt die Flüſſigkeit gehörig concentrirt, ſo geſteht ſie beim Erkalten zu einer Maſſe; iſt ſie aber verdünnt, ſo ſcheidet ſich daraus die Säure beim freiwilligen Verdampfen in kryſtalliniſcher Form ab. Bei vorſichtiger Deſtillation ſublimirt ein Theil der Säure als gelblich weißes Pulver. Wird ſie mit Aetzbaryt deſtillirt, ſo wird dieſer glühend; es entwickeln ſich reichliche ſchwarze Dämpfe und es ſetzt ſich viel Kohle ab.

Dieſe Säure bildet mit Kali, Natron und Ammoniak ſehr leicht lösliche Salze, mit Baryt, Strontian, Kalk und Magneſia wenig lösliche, mit Blei- und Silberoxyd unlösliche Salze. Sie beſteht aus:

C_{32}	1200,0	48,70
H_{14}	87,5	3,54
Az_{2}	177,0	7,18
O_{10}	1000,0	40,58
	2464,5	100,00. *)

Die Formel $C_{32}\ H_{14}\ Az_{2}\ O_{10}$ kann auf folgende Weiſe zerlegt werden:

$$C_{32}\ \overset{H_{12}}{\underset{Az_2}{}}\ \underset{O_4}{O_5},\ H_2\ O,$$

woraus man ſieht, daß die Aniſſäure bei ihrer Umwandlung in Aniſſalpeterſäure ein Aequivalent Waſſerſtoff gegen ein Aequivalent ſalpetrigſauren Dampfes ausgetauſcht hat.

Leitet man in eine alkoholiſche Auflöſung der Aniſſalpeterſäure ſalzſaures Gas, bis dieſes nicht mehr abſorbirt wird, ſo erhält man beim Erkalten der Flüſſigkeit kryſtalliniſche Schuppen; präcipitirt man das Produkt der Reaction mit Waſſer, waſcht mehrmals mit ammoniakaliſirtem und hierauf mit reinem deſtillirtem Waſſer aus, ſo bekommt man den Aniſſalpeterſäureäther.

Aus ſeiner Auflöſung in abſolutem Alkohol kryſtalliſirt dieſer Aether in ſchönen Blättern. Er beſteht aus:

$$C_{32}\ H_{12}\ O_5,\ C_8\ H_{10}\ O.$$
$$Az_2\ O_4$$

Mittelſt der Reaction von Schwefelſäure auf eine Auflöſung der Aniſſalpeterſäure in Holzgeiſt bekommt man das aniſſalpeterſaure Methylen, welches dieſelbe Form wie die vorhergehende Verbindung hat und auf folgende Weiſe zuſammengeſetzt iſt:

$$C_{32}\ H_{12}\ O_5,\ C_4\ H_6\ O.$$
$$Az_2\ O_4$$

3972. **Aniſol. Anisole.** Dieſes iſt das Produkt, welches ſich bei der Deſtillation der Aniſſäure mit überſchüſſigem Baryt bildet. **)

---

*) Die Aniſſalpeterſäure iſt ebenſo zuſammengeſetzt wie das durch Einwirkung der Salpeterſäure auf das ätheriſche Oel von Gaultheria procumbens entſtehende kryſtalliſirbare Produkt, welches als indigſaures Methyloxyd betrachtet werden kann. D. Ueberſ.

**) Das Aniſol entſteht auch aus dem mit der Aniſſäure iſomeren ſalicylſauren Methyloxyd (Oel aus Gaultheria procumbens), wenn dieſes mit überſchüſſigem Baryt erhitzt wird. D. Ueberſ.

Dieſe Reaction wird durch folgende Gleichung dargeſtellt: $C_{32}\ H_{16}\ O_6 + 2\,BaO = 2\,(C_2\ O_2,\ BaO) + C_{28}\ H_{16}\ O_2$.

Das auf dieſe Weiſe erhaltene Aniſol iſt flüſſig, farblos, ſehr beweglich, kocht über 150°, hat einen angenehmen Geruch und löst ſich in Alkohol und Aether, aber nicht in Waſſer. Wird es mit Brom zuſammengebracht, ſo entſteht daraus durch Subſtitution eine in großen, ſtark glänzenden Tafeln kryſtalliſirende Verbindung (Bromaniſol). Durch Salpeterſäure wird es auch in leicht kryſtalliſirbare Produkte verwandelt. Durch die Einwirkung rauchender Schwefelſäure endlich werden daraus Produkte gebildet, welche den aus Benzin auf gleiche Weiſe entſtehenden analog ſind.

Das Aniſol beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

C_{28}	1050,0	77,78
H_{16}	100,0	7,40
O_2	200,0	14,82
	1350,0	100,00.

Die Zuſammenſetzung des Bromaniſols wird ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{28}\ \begin{matrix} H_{12} \\ Br_2 \end{matrix}\ O_2,$$

und jene des Nitraniſols durch

$$C_{28}\ \begin{matrix} H_{12} \\ 2\,(Az_2\ O_4) \end{matrix}\ O_2.$$

Nelkenöl. Huile de Girofle. Oleum Caryophyllorum.

Kels, Crells Annal. 1785, I, 302. — Lodibert, J. de Pharm. XI, 101. — Bonaſtre, J. de Pharm. XI, 103. XII, 65. XIII, 464. XX, 565. — Chazereau, J. de Pharm. XII, 258. — Philipp, Trommsd. n. Journ. IX, No. 1, 275. — Karls, Pogg. Ann. X, 609. — Brandes, Trommsd. n. Journ. XXI, No. 1, 37. — Dumas, Institut, No. 14, 117; auch Pogg. Ann. XXIX, 87; auch Ann. d. Pharm. IX, 66. — Ettling, Ann d. Pharm. IX, 68. — Dumas, Ann. d. Pharm. XXVII, 151. — Böckmann, Ann. d. Pharm. XXVII, 155.

3973. Dieſes Oel wird aus den Gewürznelken oder Nägelein durch Deſtillation mit Waſſer erhalten; die Gewürznägelein ſind, wie man weiß, die Blüthenknospen von Caryophyllus

aromaticus Linn. oder Eugenia caryophyllata Thunberg.

Das Nelkenöl iſt im reinen Zuſtande farblos, durchſichtig, von ſcharfem, brennendem Geſchmack; bei — 18° iſt es noch flüſſig; ſein ſpecifiſches Gewicht wechſelt nach Bonaſtre zwiſchen 1,055 und 1,060. Es iſt wenig löslich in Waſſer, ſehr löslich hingegen in Alkohol, Aether, concentrirter Eſſigſäure und fetten Oelen; Lackmus- und Curcumapapier wird davon nicht verändert.

Es abſorbirt eine große Menge Chlor, wodurch es zuerſt grün, dann braun gefärbt und bald darauf verharzt wird. Concentrirte Schwefelſäure färbt es purpurroth und verharzt es theilweiſe. Von Salpeterſäure wird es in der Kälte roth gefärbt; beim Erwärmen des Gemenges entwickeln ſich reichliche röthliche Dämpfe und das Oel wird in Oxalſäure verwandelt.

Das rohe Oel, wie man es bei der Deſtillation bekommt, enthält nach Ettling zwei verſchiedene Subſtanzen; die eine davon verbindet ſich unmittelbar mit den Baſen, bildet ganz deutlich kryſtalliniſche Verbindungen und beſitzt mithin die Eigenſchaften einer wirklichen Säure; die andere iſt neutral und hat dieſelbe procentiſche Zuſammenſetzung wie das Terpenthin- und Citronenöl. Hier wollen wir nur vom ſauren Oel handeln, weil dieſes allein genau unterſucht worden iſt.

Um beide Stoffe von einander zu trennen, vermiſcht man das rohe Oel mit concentrirter Kali- oder Natronlauge, wodurch eine kryſtalliniſche Maſſe von Butterconſiſtenz entſteht. Verdünnt man mit Waſſer und unterwirft die Flüſſigkeit der Deſtillation, ſo bemerkt man auf der Oberfläche des Deſtillats ölige Tropfen, welche aus dem indifferenten Oele beſtehen. Aus dem filtrirten Rückſtand der Deſtillation ſcheidet ſich beim Erkalten eine kryſtalliniſche, halbdurchſichtige Maſſe aus, welche mit zahlreichen weißen und glänzenden Nadeln bedeckt iſt und ein nelkenſaures Alkali darſtellt. Die Nelkenſäure wird davon durch eine Mineralſäure getrennt und hierauf durch Deſtillation gereiniget.

Die Nelkenſäure, acide eugénique, iſt eine ölartige, farbloſe Flüſſigkeit von 1,079 ſpecifiſchem Gewicht; ſie röthet

Lackmus, beſitzt einen gewürzhaften, ſcharfen, brennenden Geſchmack und einen ſtarken Nelkengeruch; ihr Kochpunkt liegt bei 243°. Bei der Deſtillation giebt ſie einen Rückſtand, der ſich immer mehr und mehr färbt; dieſe Färbung rührt von der Einwirkung der Luft her, denn wenn man die Säure in einer Atmoſphäre von Kohlenſäure rectificirt, ſo bleibt ſie vollkommen farblos. Mit Kali, Natron, Ammoniak und Baryt bildet ſie kryſtalliſirbare Salze.

Die Nelkenſäure hat zur Formel:

$$C_{80}\ H_{48}\ O_8.$$

Die Nelkenſäure verbindet ſich mit Kali und bildet ein ſaures, kryſtalliſirbares, in Alkohol lösliches, aber durch Waſſer zerſetzbares Salz, welches 12 Procent Kali enthält. Folgende Formel ſtimmt am beſten mit der Analyſe überein:

$$2\,C_{80}\ H_{48}\ O_8,\ KO,\ H_2\ O.$$

Man ſieht alſo, daß dieſe Säure bei ihrer Vereinigung mit Kali ein Atom Waſſer bindet. Das nelkenſaure Natron und der nelkenſaure Baryt ſind neutrale Salze.

Das Ammoniak kann mit der Nelkenſäure auch eine kryſtalliniſche Verbindung mit überſchüſſiger Baſis bilden. Um dieſe Verbindung darzuſtellen, bringt man die Nelkenſäure in eine Röhre und läßt entwäſſertes Ammoniakgas hineinſtrömen. Nimmt man 214,5 als Atomgewicht des Ammoniaks an, ſo findet man, daß ein Atom Nelkenſäure 2160 wiegen würde, welche Zahl von der angenommenen ſehr wenig abweicht, vorausgeſetzt, daß die Säure eine zweibaſiſche und ihr Ammoniakſalz neutral iſt.

Die Nelkenſäure bildet mit Bleioxyd ein baſiſches Salz, welches enthält:

C_{80}	36,6
H_{48}	3,6
O_8	9,6
3 PbO	50,2
	100,0.

Das jamaikaniſche Pimentöl hat genau dieſelbe Zuſammenſetzung wie das Nelkenöl. Es kann wie dieſes durch Kali in zwei Oele getrennt werden, in ein indifferentes, welches ebenſo zuſammengeſetzt iſt wie das Terpenthinöl, und in ein ſaures

Oel, welches ſich mit Kali verbindet und mit der Nelkenſäure ganz identiſch iſt.

Kocht man die Gewürznelken mit Alkohol, bis alle in dieſer Flüſſigkeit auflöslichen Theile ausgezogen ſind, ſo ſcheidet ſich beim Verdampfen und Abkühlen des alkoholiſchen Auszuges das Caryophyllin aus.

Deſtillirt man hierauf die Nelken mit Waſſer, ſo erhält man daraus ein Oel, welches kein indifferentes Oel enthält und ſich ganz mit Kali verbindet. Es kocht bei ungefähr 155° und deſtillirt in einem Strome von Kohlenſäure farblos über.

Dieſes Oel, welches ein Hydrat der Nelkenſäure zu ſeyn ſcheint, habe ich auf folgende Weiſe zuſammengeſetzt gefunden:

$$C_{80}\ H_{52}\ O_{10} = C_{80}\ H_{48}\ O_{8} + 2H_2O.$$

Es iſt hier der Ort, von zwei Subſtanzen zu reden, die in den Gewürznelken vorkommen und mit den Namen Eugenin und Caryophyllin bezeichnet werden.

Eugenin. Dieſer Körper, welcher von Bonaſtre aus deſtillirtem Nelkenwaſſer erhalten worden iſt, bildet gelbliche, perlmutterartig glänzende Blättchen. Nach meinen Analyſen iſt dieſe Verbindung mit der waſſerfreien Nelkenſäure iſomer und verhält ſich dazu wie das Benzoïn zum Bittermandelöl.

Caryophyllin. Dieſe Subſtanz, welche ſich den vorhergehenden anreiht, beſitzt gut characteriſirte Eigenſchaften; ſie kryſtalliſirt in feinen, zu Kugeln vereinigten Nadeln, iſt farblos, hat weder Geruch noch Geſchmack und fühlt ſich rauh an; ſie ſchmilzt erſt bei ſehr hoher Temperatur, und erleidet dabei gewöhnlich eine leichte Veränderung.

In kaltem Alkohol iſt ſie wenig löslich, beſſer löst ſie ſich in warmem und noch beſſer in Aether.

Concentrirte Salpeterſäure verwandelt das Caryophyllin in eine holzartige Subſtanz; alkaliſche Flüſſigkeiten löſen davon eine gewiſſe Menge in der Wärme auf. Das Caryophyllin beſitzt genau dieſelbe Zuſammenſetzung wie der Laurineen-Campher.

Verſchiedene ätheriſche Oele.

3974. Eſtragonöl. Essence d'estragon. Es wird bei der Deſtillation des Eſtragons (Artemisia Dracunculus) mit Waſſer erhalten. Das im Handel vorkommende iſt flüſſig, gelblich und beſitzt den Geruch der Pflanze im höchſten Grade. Im reinen Zuſtande iſt es vollkommen klar und farblos, unauflöslich in Waſſer, löslich in Alkohol und Aether; es kocht bei ungefähr 220°.

Nach den Unterſuchungen von Gerhardt hätte dieſes Oel die nämliche Zuſammenſetzung wie das feſte Aniöl und die daraus entſtehenden Säuren (Dragonſäure, Nitrodragonſäure) wären mit den aus dem Anisöl gebildeten identiſch.

3975. Rosmarinöl. Essence de romarin. Man gewinnt es aus dem Rosmarin (Rosmarinus officinalis). Es iſt waſſerklar, verbreitet einen ſtarken Geruch und hat viele Analogie mit dem Terpenthinöl. Das im Handel vorkommende Oel hat ein ſpecifiſches Gewicht von 0,911, welches bei der Rectification zu 0,889 wird. Es iſt in jedem Verhältniße in Alkohol von 0,83 löslich. Beim Aufbewahren in unvollkommen verſchloßenen Gefäßen ſetzt es ein Stearopten ab, welches mit dem Campher identiſch iſt und deſſen Menge nach Prouſt bis auf 0,1 vom Gewicht des Oeles ſteigen kann. Das Oel, deſſen Dichtheit 0,887 bis 0,889 beträgt, kocht bei einer Temperatur von 166°, welcher Kochpunkt ziemlich conſtant zu ſeyn ſcheint. Es enthält:

C_{90}	3442	83,63
H_{76}	475	11,54
O_2	200	4,83
	4117	100,00.

Dieſe Formel könnte wohl in $9 (C_{10} H_8) + 2 H_2 O$ verwandelt werden, wodurch ein Hydrat eines mit dem Terpenthinöl iſomeren Oeles ausgedrückt würde.

3976. Poleyöl. Essence de Mentha Pulegium. Es hat ein ſpecifiſches Gewicht von 0,925 bis 0,927. Da der Kochpunkt dieſes Oeles veränderlich iſt, ſo kann man den Analyſen deſſelben kein ſehr großes Vertrauen ſchenken.

Nach Kane beſteht es aus:

C_{40}	79,30
H_{32}	10,35
O_2	10,35
	100,00.

Dieß iſt dieſelbe Zuſammenſetzung wie jene des Camphers. *)

3977. Lavendelöl. Essence de lavande. Es wird durch Deſtillation des Lavendels (Lavandula Spica) mit

*) Von Kane iſt auch das Oel von Mentha piperita (Pfeffermünzöl) und jenes von Mentha viridis unterſucht worden.

Das rohe Pfeffermünzöl hat ein ſpec. Gewicht von 0,907 bis 0,909. Wird es durch wiederholte Deſtillationen von darin aufgelöstem Stearopten gereiniget, ſo bekommt es ein ſpec. Gewicht von 0,8998 und ſiedet zwiſchen 188° und 193°. Ein ſolches Oel beſteht nach Kane aus:

C_{42}	78,14
H_{40}	12,12
O_2	9,74
	100,00.

Kane vermuthet, daß das feſte Pfeffermünzöl dieſelbe Zuſammenſetzung habe, wie das flüſſige.

Das Oel der Mentha viridis hat, wenn es durch Deſtillation von einer beträchtlichen Menge Stearopten befreit iſt, ein ſpec. Gewicht von 0,876 und ſiedet ziemlich conſtant bei 160°. Die Analyſe desſelben führt zu folgenden Zahlen:

C_{70}	85,67
H_{56}	11,15
O	3,18
	100,00.

Demnach könnte dieſes Oel als eine Verbindung von Sauerſtoff mit einem Multiplum von $C_{10}\ H_8$ betrachtet werden, nämlich als $7(C_{10}\ H_8) + O$.

Das Oel von Origanum vulgare, welches ſich an obiges reiht, beſitzt nach wiederholter Rectification, wodurch es vom Stearopten befreit wird, ein ſpec. Gewicht von 0,8673 und ſiedet faſt conſtant bei 161°. Nach Kane beſteht es aus:

C_{100}	86,48
H_{80}	11,27
O	2,25
	100,00.

Obige Formel läßt ſich zerlegen in $10(C_{10}\ H_8) + O$.

Das Oel von Origanum Majorana enthält ein Stearopten, welches im reinen Zuſtande vollkommen weiße, geruchloſe, harte Kryſtalle bildet, die ſchwerer als Waſſer ſind, ſalzſaures Gas abſorbiren und nach Mulder beſtehen aus:

Salzwaſſer erhalten. Es iſt deßhalb merkwürdig, weil es viel Stearopten enthält, deſſen Menge jedoch nach der Jahreszeit und dem Klima veränderlich iſt. So beträgt das Stearopten in einem Oele aus dem ſüdlichen Europa manchmal die Hälfte vom Gewicht des Oeles. Da die Flüchtigkeit dieſes Stearoptens von jener des Oeles nur wenig verſchieden iſt, ſo iſt es ſehr ſchwierig, das Lavendelöl im vollkommen reinen Zuſtand zu bekommen.

Durch wiederholte Rectificationen gelingt es, einen großen Theil der feſten Subſtanz davon zu trennen; das Oel hat dann ein ſpecifiſches Gewicht von 0,875 und kocht bei 186°.

Die Analyſe dieſes Oeles hat zu folgenden Zahlen geführt:

C_{28}	60,89
H_{30}	10,65
O_3	28,46
	100,00.

Der flüſſige Theil des Majoranöls iſt noch nicht näher unterſucht worden.

Das Oel von Hyssopus officinalis iſt im friſchen Zuſtande farblos, wird aber an der Luft allmählig gelblich und harzig; es iſt leichter als Waſſer und neutral. Nach Stenhouſe iſt es ein Gemenge mehrerer Oele von verſchiedenem Siedepunkt und verſchiedener Zuſammenſetzung.

Das Oel von Ocymum Basilicum ſetzt beim Aufbewahren ein Stearopten in prismatiſchen Kryſtallen ab, welches nach der Analyſe von Dumas und Peligot als ein Hydrat des Terpenthinöles, $C_{40}\ H_{32} + 6\,H_2O$, betrachtet werden kann. Der flüſſige Theil dieſes Oeles iſt aber noch nicht analyſirt worden.

Das Salbeiöl, wie es durch Deſtillation der Salvia officinalis mit Waſſer erhalten wird, enthält mehrere Oele von verſchiedenem Siedepunkt und verſchiedener Zuſammenſetzung, welche aber alle als Verbindungen eines Kohlenwaſſerſtoffes $(C_{12}\ H_{10})$ mit verſchiedenen Verhältniſſen von Sauerſtoff angeſehen werden können. Rochleder hat nämlich durch Rectification eines 2 Jahre und eines 8 Jahre alten Oeles, theils für ſich, theils mit Kalihydrat, folgende, verſchieden flüchtige Verbindungen erhalten: $2\,C_{12}\ H_{10} + O$, $3\,C_{12}\ H_{10} + 2\,O$, $5\,C_{12}\ H_{10} + O$ und $10\,C_{12}\ H_{10} + 3\,O$. Wird das Oel mit Kalihydrat bis zum Schmelzen des letzteren erhitzt, ſo entwickelt ſich Waſſerſtoffgas und unter gleichzeitiger Bildung von kohlenſaurem Kali deſtilliren Oele über, welche aus $4\,C_{11}\ H_{10} + O$ und $4\,C_{11}\ H_{10} + 2\,O$ beſtehen. Durch Salpeterſäure wird das Salbeiöl in einen harzartigen Körper und in gewöhnlichen Campher verwandelt. D. Ueberſ.

C_{30}	1147,5	75,5
H_{28}	175,0	11,5
O_2	200,0	13,0
	1522,5	13,0

Nach obiger Formel wäre das Lavendelöl ein Hydrat des Terpenthinöles oder eines damit iſomeren Oeles.

3978. **Neutrales Spiräaöl.** Das rohe Oel von **Spiraea Ulmaria** enthält zwei Oele, wovon das eine, welches mit dem Salicylwaſſerſtoff identiſch iſt, vom anderen mittelſt Baſen, z. B. durch Kali getrennt werden kann. Durch Behandlung der alkaliſchen Maſſe mit Aether wird das neutrale Oel aufgelöſt, und kann durch Verdunſten des Aethers erhalten werden. Dieſes Oel hat einen deutlichen Honiggeruch, welchen auch die Blüthen beſitzen. Es enthält:

C_{20}	70,96
H_{18}	10,44
O_2	18,60
	100,00.

Dieſes Oel wird durch Chlor zerſetzt; es entwickelt ſich Salzſäure und das Oel wird grün und dick.

3979. **Pomeranzenblüthen- oder Neroliöl. Huile de fleurs d'oranger ou néroli.** Es wird aus den friſchen Blüthen deſtillirt. Friſch bereitet iſt es gelb; wird es einige Stunden lang der directen Einwirkung der Sonnenſtrahlen oder einem etwas ſtarken zerſtreuten Lichte ausgeſetzt, ſo färbt es ſich orangeroth. Es iſt ſehr dünnflüſſig, leichter als Waſſer und beſitzt einen ſehr angenehmen Geruch. Das durch Deſtillation bereitete Pomeranzenblüthenwaſſer enthält außer dem Oel eine gleichzeitig damit überdeſtillirte Subſtanz, welche die Eigenſchaft hat, das Waſſer roſenroth zu färben, wenn man einige Tropfen Schwefelſäure hineingießt.

Nach Boullay und Pliſſon ſcheidet ſich aus dem Neroliöl, wenn man es mit einer kleinen Menge Alkohol von 0,90 vermiſcht, eine beſondere Subſtanz ab, wovon ſpäter aus der Auflöſung eine neue Menge im kryſtalliniſchen Zuſtande herausfällt. Von dieſem Körper iſt ungefähr 1 Procent im Oele enthalten. Er iſt weiß, geruchlos, hat ein ſpecifiſches Gewicht von 0,913, ſchmilzt bei 50° und wird beim Erſtarren

nicht kryſtalliniſch. Wird er bei Abſchluß von Luft erhitzt, ſo ſublimirt er unverändert. In Aether löst er ſich leicht auf; beim Verdampfen der Flüſſigkeit kann man ihn kryſtalliſirt erhalten. Säuren und Alkalien haben keine Wirkung darauf.

3980. Nicotianin. **Nicotianine.** Das Nicotianin iſt eine feſte und flüchtige Subſtanz, welche im Taba. enthalten iſt und dieſem den characteriſtiſchen Geruch ertheilt. Man erhält es, wenn man 6 Pfunde Tabak mit 12 Pfunden Waſſer deſtillirt, die Hälfte überzieht, zum Rückſtand wieder 6 Pfunde friſches Waſſer gießt, abermals deſtillirt und dieſe Behandlung dreimal wiederholt. Auf der Oberfläche des Deſtillats ſchwimmt eine fette Flüſſigkeit, welche das Nicotianin iſt. Dieſes wird beim Erkalten feſt, und behält den Geruch nach Tabaksrauch und einen aromatiſchen, etwas bitteren Geſchmack. Beim Erhitzen verflüchtiget es ſich. Es iſt in Waſſer unauflöslich, löst ſich aber leicht in Alkohol und Aether. Von verdünnten Säuren wird es nicht gelöst, hingegen löſen es die ätzenden Alkalien auf.

3981. Aſarin. **Asarine.** (Haſelwurzcampher. Aſaron.) Man erhält dieſen Körper, wenn die trockene Wurzel von **Asarum europaeum** mit 8 Theilen Waſſer deſtillirt wird, bis von dieſem 3 Theile übergegangen ſind. Er kryſtalliſirt in verſchiedenen Formen des klinorhombiſchen Syſtems, hat einen aromatiſchen, campherähnlichen Geruch und Geſchmack, ſchmilzt in kochendem Waſſer und läßt ſich zwiſchen den Fingern wie Wachs kneten. Wird das kryſtalliſirte Aſarin in zugeſchmolzenen Glasröhren bis über 100° erhitzt, ſo ſchmilzt es ebenfalls und erſtarrt je nach der Temperatur und Dauer des Schmelzens mehr oder minder langſam wieder zu einer kryſtalliniſchen Maſſe. Beim Erhitzen bis auf 290° in einem offenen Gefäße verflüchtiget ſich nur ein Theil des Aſarins unter Verbreitung ſtark zum Huſten reitzender Dämpfe, ein zweiter Theil wird dabei in eine amorphe Modification umgewandelt, welche auch entſteht, wenn eine alkoholiſche Löſung des Aſarins erwärmt wird. Die amorphe Modification des Aſarins iſt von der kryſtalliſirten dadurch verſchieden, daß ſie nicht ſublimirbar iſt und ein wahres Harz darſtellt, welches beim ſtärkeren Erhitzen zwiſchen Uhrgläſern verkohlt wird, während die

die kryſtalliſirte Modification dabei leicht und vollſtändig flüchtig iſt. Wird das amorphe Aſarin aber mit Waſſer der Deſtillation unterworfen, ſo erhält man ein mit Oeltröpfchen geſchwängertes Deſtillat, in welchem jene bald zu Kryſtallen erſtarren. Beim mehrſtündigen Erhitzen bei 200° in zugeſchmolzenen Glasröhren bleibt hingegen die amorphe Modification unverändert. Das Aſarin iſt in Waſſer wenig löslich, ertheilt dieſem aber Geruch und Geſchmack; in Alkohol löst es ſich leicht auf und wird aus dieſer Löſung durch Waſſer präcipitirt. Es hat eine brechenerregende Wirkung.

Das Aſarin, das kryſtalliſirte ſowohl wie das amorphe, hat nach den Analyſen von Schmidt, dem wir die neueſte Unterſuchung dieſes Körpers verdanken (Annal. d. Chem. u. Pharm. LIII, 156), folgende Zuſammenſetzung:

C_{40}	69,40
H_{26}	7,51
O_5	23,09
	100,00.

Das kryſtalliſirte Aſarin löst ſich mit Leichtigkeit, die amorphe Modification ſchwer, erſt nach längerem Kochen in concentrirter Salpeterſäure; aus beiden entſteht ſogleich Oxalſäure ohne kryſtalliſirbares Zwiſchenprodukt.

Mit chromſaurem Kali und Schwefelſäure erhitzt, giebt das Aſarin unter Reduction der Chromſäure ein amorphes rothes, nicht flüchtiges Harz, welches in Alkohol löslich iſt und aus dieſer Löſung durch Waſſer amorph präcipitirt wird. Dieſes Harz beſteht aus:

C_{40}	66,70
H_{24}	6,66
O_6	26,64
	100,00.

Es entſteht alſo aus dem Aſarin, indem in dieſem ein Aequivalent Waſſerſtoff ausgeſchieden und durch ein Aequivalent Sauerſtoff erſetzt wird. Manganhyperoxyd und Schwefelſäure verwandeln das Aſarin in eine ähnliche harzartige Maſſe, Bleihyperoxyd und Schwefelſäure ſind aber ohne Einfluß darauf.

Chlor wirkt ſehr energiſch auf geſchmolzenes Aſarin und verwandelt es unter Entwicklung von Salzſäure in ein oder

mehrere chlorhaltige, nicht flüchtige, harzartige Produkte, indem etwas Waſſerſtoff vom Aſarin durch einen äquivalenten Theil Chlors verdrängt wird. Wird das Produkt der Einwirkung des Chlors auf Aſarin der trocknen Deſtillation unterworfen, ſo gehen ein grünes, dickflüſſiges, chlorhaltiges Oel, Salzſäure und verſchiedene gasförmige Produkte über, während eine große Menge Kohle als Rückſtand bleibt. Das chlorhaltige Oel kann durch nochmalige Deſtillation, wobei es bei 220° bis 224° größtentheils übergeht, gereiniget werden; es iſt dann dunkelgrün, in der Kälte etwas dicklich, ſchwerer als Waſſer, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Waſſer. Es ſcheint zu beſtehen aus:

C_{40}	49,67
H_{22}	4,54
Ch_4	29,26
O_5	16,53
	100,00.

Das Aſarin löst ſich in concentrirter Schwefelſäure mit gelber, bald braunroth werdender Farbe; aus der kalt bereiteten Löſung wird es durch Waſſer noch ſcheinbar unverändert gefällt, während aus der erwärmten Löſung auf Waſſerzuſatz ein brauner, harziger Körper ausgeſchieden wird. Waſſerfreie Schwefelſäure verwandelt das Aſarin nur langſam in andere, noch nicht näher unterſuchte Produkte.

Anemonin. Anemonen- oder Pulſatillencampher. (Zuſatz.) Das Anemonin findet ſich im Kraute verſchiedener Anemonen, wie in **Anemone Pulsatilla, pratensis** und **nemorosa**, und wird durch Deſtillation des friſchen Krautes erhalten, indem man dieſes mit dem doppelten Gewichte Waſſer übergießt, davon die Hälfte abzieht und von dem erhaltenen Deſtillat wieder $\frac{1}{8}$ abdeſtillirt, welches Deſtillat bei längerem Stehen an einem kühlen Orte das Anemonin kryſtalliniſch abſetzt.

Das Anemonin kryſtalliſirt theils in Nadeln, theils in Blättern, iſt ſchwerer als Waſſer, leicht pulveriſirbar, faſt geruchlos, ſchmeckt im kryſtalliſirten Zuſtande faſt nur fettig, im geſchmolzenen aber höchſt beißend und brennend und läßt mehrere

Tage Taubheit der Zunge zurück. In kochendem Alkohol iſt das Anemonin ziemlich leicht, in kaltem dagegen nur wenig löslich; ebenſo löſen Aether und Waſſer, ſelbſt bei der Siedhitze nur geringe Quantitäten davon auf. Dieſe Löſungen verhalten ſich gegen blaues und geröthetes Lackmuspapier neutral und beſitzen einen brennenden Geſchmack. Obwohl das Anemonin durch Deſtillation erhalten wird, ſo kann es doch, wenn es einmal dargeſtellt iſt, nicht mehr ohne Zerſetzung verflüchtiget werden. Vor 150° wird es weich, ohne vollkommen zu ſchmelzen, bei 150° entwickeln ſich daraus Waſſer und Dämpfe von ſcharfem ſtechendem Geruch; der Rückſtand iſt feſt, gelb gefärbt und zerſetzt ſich erſt über 300°, wobei er Kohle hinterläßt.

Die Zuſammenſetzung des Anemonins iſt nach Fehling folgende:

C_{30}	62,93
H_{12}	4,11
O_6	32,96
	100,00.

Das Anemonin bildet mit Bleioxyd eine in heißem Waſſer ziemlich lösliche und daraus kryſtalliſirbare Verbindung, welche man durch Kochen beider Körper mit Waſſer erhält. Beim Erkalten der filtrirten Löſung kryſtalliſirt die Verbindung nebſt etwas freiem Anemonin, welches durch heißen Weingeiſt, worin die Bleiverbindung unlöslich iſt, entzogen werden kann. Dieſe Verbindung beſteht aus:

C_{30}	35,62
H_{12}	2,32
O_6	18,70
PbO	43,36
	100,00.

Verſetzt man die heiße wäſſerige Auflöſung der obigen Verbindung mit ſtarkem Alkohol, ſo wird eine baſiſche Verbindung präcipitirt, welche enthält:

C_{30}	24,86
H_{12}	1,62
O_6	13,03
2 PbO	60,49
	100,00.

Durch Kochen des Anemonins mit kohlenſaurem Silberoxyd und Waſſer und Filtriren der kochenden Flüſſigkeit erhält man eine kryſtalliſirte Verbindung deſſelben mit Silberoxyd.

Salpeterſäure verwandelt beim Erhitzen das Anemonin in Oxalſäure. Braunſtein und Schwefelſäure entwickeln daraus in der Wärme Ameiſenſäure; concentrirte Salzſäure zerſetzt es; von verdünnter Säure wird es ohne bemerkbare Zerſetzung aufgelöst. Schwefelſäure damit in Berührung gebracht, wird ſehr bald, ſelbſt in der Kälte ſchwarz. Chlorgas wirkt beim gelinden Erwärmen ſtark darauf ein, es entwickelt ſich reichlich Salzſäure und gleichzeitig bildet ſich ein gelber, flüchtiger, ölartiger Körper.

In wäſſerigen Alkalien und alkaliſchen Erden löst ſich das Anemonin leicht und mit gelber Farbe, indem es zugleich die alkaliſche Reaction derſelben aufhebt und ſich in eine eigenthümliche Säure, die Anemoninſäure verwandelt. Beim Abdampfen erhält man gelbe, nicht kryſtalliſirbare Verbindungen, woraus durch Säuren die Anemoninſäure als amorphe, gelbe, in Waſſer leicht lösliche Maſſe abgeſchieden wird. Mit Bleioxyd bildet die Anemoninſäure eine in Waſſer unlösliche, hellgelbliche Verbindung, die man erhält, wenn man Anemonin in überſchüſſigem Barytwaſſer auflöst, aus der Auflöſung den überſchüſſigen Baryt durch Kohlenſäure präcipitirt, erwärmt und zur filtrirten Flüſſigkeit eſſigſaures Bleioxyd ſetzt. Dieſe Verbindung beſteht nach Fehling aus:

C_{18}	27,16
H_8	1,97
O_4	15,79
PbO	55,08
	100,00.

Die Anemoninſäure kann aus dem Bleiſalze durch Schwefelwaſſerſtoff frei gemacht werden. Neben dieſer Säure entſteht aber durch Einwirkung der Alkalien auf Anemonin noch ein zweiter Körper, welcher bei dem durch Kohlenſäure aus der Barytlöſung gefällten Baryt bleibt, aber noch nicht näher unterſucht worden iſt.

Mit der Anemoninſäure darf die Anemonſäure oder Anemonenſäure nicht verwechſelt werden, mit welchem Namen

Schwarz einen weißen pulverförmigen, geruch- und geſchmackloſen Körper bezeichnet hat, der ſich aus dem deſtillirten Anemonenwaſſer bei Zutritt der Luft neben dem Anemonin ausſcheidet und von dieſem durch Alkohol oder Aether, in welchen Flüſſigkeiten er kaum löslich iſt, getrennt werden kann. Dieſer Körper, der ſich mit Alkalien verbinden zu können ſcheint, beſteht nach Fehling aus:

C_{60}	59,47
H_{26}	4,21
O_{14}	36,32
	100,00.

Die Bildung deſſelben aus Anemonin würde darauf beruhen, daß 2 Atome des letzteren 1 Atom Waſſer und 1 Atom Sauerſtoff aufnehmen.

Löwig und Weidmann haben das Anemonin und die daraus durch Einfluß der Alkalien ſich bildende Anemoninſäure ebenfalls analyſirt, aber mit einem ganz anderen Reſultat als Fehling. Dieß läßt vermuthen, daß im deſtillirten Anemonenwaſſer unter noch näher zu ſtudirenden Umſtänden mehrere kryſtalliſirbare Stoffe von verſchiedener Zuſammenſetzung entſtehen können.

3982. Saſſafrasöl. **Huile de sassafras.** Es wird aus dem Wurzelholz und der Wurzelrinde von **Laurus Sassafras** gewonnen. Friſch bereitet iſt es farblos, nach einiger Zeit aber wird es gelb oder roth. Es beſitzt einen beſonderen, ziemlich angenehmen Geruch und einen brennenden gewürzhaften Geſchmack. Sein ſpecifiſches Gewicht iſt 1,094. Salpeterſäure von 1,25 färbt es hochroth; von rauchender Salpeterſäure wird es leichter entzündet als die meiſten anderen flüchtigen Oele. Es verbindet ſich nicht mit Alkalien.

Das Saſſafrasöl ſcheidet beim längeren Aufbewahren durchſichtige und farbloſe Kryſtalle ab, welche die Form ſchiefer vierſeitiger Prismen, oder die ſechsſeitiger Säulen, mit zwei Flächen zugeſchärft, haben. Sie beſitzen den Geruch und Geſchmack des flüſſigen Oeles und ſchmelzen ſchon bei der Wärme der Hand. Bei höherer Temperatur verflüchtigen ſie ſich ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen. Concentrirte Schwefelſäure zerſetzt dieſen Saſſafrascampher; concentrirte Salpeterſäure ver-

harzt ihn; von Salzſäure, Eſſigſäure und auch von Aetzkali wird er nicht aufgelöst.

Pichurimöl. (Zuſatz.) Es wird durch Deſtillation der Pichurimbohnen (**Laurus Pichurim**) mit Waſſer erhalten. Es beſteht aus einem flüſſigen und aus einem feſten Oele, welches letztere Pichurimcampher genannt wird. Werden die Bohnen nur mit Waſſer deſtillirt, ſo bekommt man gewöhnlich ein Oel, welches bei mittlerer Temperatur geſteht, wird aber dem Waſſer etwas Schwefelſäure zugeſetzt, ſo bleibt nach Bonaſtres Beobachtung das überdeſtillirende Oel flüſſig. Das flüſſige Oel iſt leichter als Waſſer, in Alkohol vollkommen löslich und beſitzt einen ſtarken, dem des Lorbeer- und Saſſafrasöles ähnlichen Geruch. Der Pichurimcampher iſt weiß, kryſtalliniſch, minder flüchtig als das flüſſige Oel, beinahe geruchlos und in kaltem Alkohol faſt unauflöslich. *)

Aetheriſches Lorbeeröl. (Zuſatz.) Dieſes Oel kann durch Deſtillation der Lorbeeren (von **Laurus nobilis**) mit Waſſer erhalten werden. Das auf dieſe Weiſe bereitete Oel wird bei der Rectification in ein leichter und ein ſchwerer flüchtiges Oel, welche beide nach Brandes eine gleiche Zuſammenſetzung haben, und in eine zähe balſamartige, in der Retorte zurückbleibende Subſtanz geſchieden. Brandes hat gefunden, daß das ganz friſch dargeſtellte und mit Waſſer rectificirte Lorbeeröl, oder ein ſolches, welches durch Rectification des älteren Oeles über Kalilauge gereiniget und mittelſt Chlorcalcium entwäſſert worden, ebenſo zuſammengeſetzt iſt wie das natürliche Campheröl, und daß es einen äußerſt feinen, campherartigen, dem des rectificirten Cajeputöles ſo ähnlichen Geruch beſitzt, daß es wohl damit verwechſelt werden könnte, nur ſey der Geruch des Lorbeeröles nicht ſo flüchtig und weniger durchdringend.

Cajeputöl. **Oleum Cajeputi.** (Zuſatz.) Das Cajeputöl wird auf den Molukken aus den Blättern und Aeſten von

*) Wir wollen bei dieſer Gelegenheit als Nachtrag zum ſechsten Bande dieſes Werkes erwähnen, daß die den Lorbeeren ſo nahe ſtehenden Pichurimbohnen auch ein feſtes Fett enthalten, welches nach Sthamers Unterſuchung (Ann. d. Chem. u. Pharm. LIII, 30, identiſch mit dem Lauroſtearin oder dem feſten Fett der Lorbeeren iſt.
D. Ueberſ.

Melaleuca Cajeputi Roxb. und **Melaleuca Leucadendron L.** durch Deſtillation gewonnen. Das Oel, welches im Handel vorkommt, iſt blaßgrün gefärbt, was eine Eigenthümlichkeit deſſelben iſt, manchmal aber auch noch von einem Kupfergehalt herrührt, indem es in kupfernen Gefäßen verſendet wird. Es iſt dünnflüſſig, leichter als Waſſer und beſitzt einen ſtarken campherartigen Geruch und einen brennenden Geſchmack mit einem Nachgefühl von Kühle, wie das Pfeffermünzöl.

Bei der Rectification verhält ſich dieſes Oel wie das ätheriſche Lorbeeröl; es deſtilliren mehrere Oele von verſchiedener Flüchtigkeit über, wovon die zuerſt übergehenden farblos, die zuletzt deſtillirenden dunkelgrün ſind, und als Rückſtand bleibt eine geringe Menge einer harzigen Subſtanz. Blanchet hat beobachtet, daß das bei der Rectification eines ächten Oeles zuerſt übergegangene Oel ein ſpecifiſches Gewicht von 0,9196 bei 25° C. hatte. Sein Siedepunkt war bei 173° C., während das zuletzt übergegangene bei 175° kochte. Kalium wurde davon in Kali verwandelt, ohne daß ſich das Oel dabei braun färbte. Jod löste ſich darin ohne Exploſion auf. Salpeterſäure wirkte in der Kälte nicht darauf, allein Schwefelſäure färbte es in der Kälte gelb. Die Analyſe gab folgende Zahlen:

C_{20}	78,12
H_{18}	11,49
O	10,39
	100,00.

Obige Formel läßt ſich zerlegen in $C_{20}H_{16}$, H_2O, weshalb man dieſes Oel als eine Verbindung eines mit dem Terpenthinöl iſomeren Oeles mit Waſſer betrachten könnte.

Muskatnuß- und Muskatblüthenöl. (Zuſatz.) Dieſe ätheriſchen Oele ſind leichter als Waſſer und beſitzen den Geruch und Geſchmack der Pflanzentheile, woraus ſie durch Deſtillation mit Waſſer erhalten werden, nur in einem ſtärkeren Grade als dieſe. Beide Oele beſtehen aus einem flüſſigen und einem feſten, kryſtalliniſchen Körper und ſind in dieſen einzelnen Beſtandtheilen wohl miteinander identiſch. Das aus dem Muskatnußöl abgeſchiedene Stearopten hat den Geruch und Geſchmack des Oeles ſelbſt, ſchmilzt über 100° und iſt von

John Myriſticin genannt worden. Das Stearopten des Macisöles hat ebenfalls den Geruch des Oeles; es kryſtalliſirt in feinen Prismen, die ſich zu brüchigen Halbkugeln gruppiren, ſich bei 112° nach und nach als ganz weiße, ſehr feine Nadeln ohne Rückſtand verflüchtigen und auf einem Platinblech erhitzt, ohne Ruß verbrennen. In Waſſer fällt dieſes Stearopten zu Boden; in kochendem Waſſer löst es ſich leicht auf, ebenſo in Alkohol, Aether, Aetzkali und Salpeterſäure. Schwefelſäure färbt es ſchön roth; in ſalzſaurem Gas wird es durchſichtig, ſchmilzt und abſorbirt davon eine gewiſſe Menge. Es beſteht nach Mulder aus:

C_{32}	. . . . . .	63,61
H_{32}	. . . . . .	10,39
O_5	. . . . . .	26,00
		100,00.

3983. Roſenholzöl. **Huile de bois de Rhodes.** Es wird aus dem Holze von Convolvulus scoparius gewonnen. Es iſt dünnflüſſig, gelb gefärbt und wird mit der Zeit roth. Es hat einen ziemlich deutlichen Roſengeruch und einen bitteren, aromatiſchen Geſchmack. Man gebraucht es bisweilen zur Verfälſchung des Roſenöles, allein da dieſes ſeine butterartige Conſistenz verliert, wenn es Roſenholzöl enthält, ſo iſt ein ſolcher Betrug immer leicht zu erkennen.

Roſengeraniumöl. (Zuſatz.) Dieſes Oel, welches aus **Pelargonium Radula, varietas roseum,** erhalten wird, ſtellt bei gewöhnlicher Temperatur eine kryſtalliniſche, aus Nadeln beſtehende, weißliche, erſt bei 20° ſchmelzende Maſſe dar, welche roſenähnlich, aber zugleich nach Geranium robertianum riecht. Es ſchmeckt milde und wird ebenfalls zur Verfälſchung des Roſenöles benützt.

Roſenöl. **Huile de roses.** *) (Zuſatz.) Jenes Oel, welches in wärmeren Ländern aus mehreren Roſenarten

*) Dieſes Oel iſt zwar ſchon im erſten Bande dieſes Werkes bei den Kohlenwaſſerſtoffen abgehandelt worden, allein des Zuſammenhanges wegen wollen wir auch hier das Hauptſächliche ſeiner chemiſchen Geſchichte mit Berückſichtigung der neueren, von Blanchet (Ann. d. Pharm. VII, 154) damit angeſtellten Verſuche mittheilen.

D. Ueberſ.

durch Deſtillation dargeſtellt wird, iſt ſchwach gelblich gefärbt, leichter als Waſſer, dickflüſſig und erſtarrt bei niedrigeren Wärmegraden zu einer butterartigen Maſſe voll von glänzenden Blättchen, welche erſt bei 28 bis 30° wieder flüſſig wird. Der Geruch des Roſenöles in ſehr vertheiltem Zuſtande iſt angenehm, in Maſſe gerochen verurſacht es aber Kopfweh; der Geſchmack iſt milde, gewürzhaft.

Das Roſenöl beſteht aus einem bei mittlerer Temperatur feſt werdenden und aus einem flüſſig bleibenden Oele. Letzteres iſt ſauerſtoffhaltig und in Alkohol leicht löslich. Es hat nach Blanchet die Eigenſchaft, aus der alkoholiſchen Löſung durch Waſſer nicht mehr ausgeſchieden zu werden, wodurch es ſich von anderen ätheriſchen Oelen unterſcheidet. Dieſes Oel bildet den flüchtigeren und riechenden Theil des Roſenöles.

Das Stearopten wird aus dem Roſenöl kryſtalliniſch abgeſchieden, wenn man dieſes mit drei Theilen Weingeiſt von 33° vermiſcht. Um es rein zu erhalten, löst man es in Aether auf, präcipitirt es aus dieſer Löſung mit Weingeiſt und wäſcht es mit dieſem mehrmals aus, wodurch noch anhängendes flüſſiges Oel entfernt wird. Das ſo gereinigte Stearopten iſt völlig weiß und bildet kryſtalliniſche Blättchen, die bei 35° C. ſchmelzen. Die geſchmolzene Maſſe fängt bei 34° wieder zu erſtarren an, iſt aber bei 25° noch butterartig, und verwandelt ſich zuletzt in breite, durchſichtige, farbloſe Kryſtallblätter von Wachsconſistenz. Bei 280° bis 300° ſiedet dieſes Stearopten und riecht in dieſem Zuſtande, wobei es nicht verändert wird, wie kochendes fettes Oel. Bei ſehr hoher Temperatur brennt es mit heller Flamme wie ölbildendes Gas und ohne Ruß abzuſetzen. In Alkohol iſt es ſchwer, in Aether aber leicht löslich. Von Schwefelſäure wird es mit brauner Farbe gelöst; Salzſäure und Salpeterſäure wirken nur wenig darauf. Concentrirte Eſſigſäure löst es auf, auch von Kalilauge wird es etwas gelöst, nicht aber von Ammoniak; Säuren präcipitiren es wieder aus der alkaliſchen Auflöſung.

Die weiße kryſtalliniſch butterartige Subſtanz, welche auf geſättigtem Roſenwaſſer, das aus unſeren Roſen bereitet wird, ſchwimmt, beſteht beinahe nur aus Stearopten.

Das Roſenölſtearopten iſt ſauerſtofffrei und hat nach den Analyſen von Sauſſure und Blanchet dieſelbe Zuſammenſetzung wie das ölbildende Gas.

Das Roſenöl wird zur Parfümerie gebraucht. Seines hohen Werthes wegen wird es bisweilen mit wohlfeileren ätheriſchen Oelen, wie mit Roſenholzöl, Roſengeraniumöl, gelbem Santelöl, Nardenöl und auch mit fettem Oel und Wallrath verfälſcht. Auch ſoll das aus dem Orient kommende Roſenöl nicht immer durch Deſtillation der friſchen Roſen mit Waſſer, ſondern zum Theil auch ſo bereitet werden, daß man fetten Samen wiederholt mit friſchen Roſenblättern ſchichtet, dann auspreßt, und vom Ausgepreßten nach gehörigem Ablagern die obere Schichte als brauchbar abnimmt. Ein ſolches Oel ſtellt alſo eine Auflöſung des Roſenöls in fettem Oel dar, woraus das reine ätheriſche Oel durch Deſtillation mit wenig Waſſer erhalten werden kann.

Peterſilienöl. **Huil de persil.** Es wird durch Deſtillation des Peterſilienſamens (von Apium Petroselinum) mit Waſſer erhalten. Man bekommt auf dieſe Weiſe zwei Oele, wovon das eine leichter und das andere ſchwerer als Waſſer iſt. Letzteres enthält eine feſte Subſtanz aufgelöst, die nach einiger Zeit herauskryſtalliſirt.

Der Peterſiliencampher iſt in Waſſer unauflöslich, löst ſich aber leicht in Alkohol und Aether auf. Wird ſeine alkoholiſche Auflöſung dem freiwilligen Verdampfen überlaſſen, ſo ſcheidet er ſich daraus als ſechsſeitige Prismen ab, welche bei + 30° ſchmelzen. Der geſchmolzene Campher ſiedet ungefähr bei 300°, wird dabei braun gefärbt und geſteht dann erſt wieder bei 18°; er iſt nicht ſublimirbar; durch Salpeterſäure wird er in der Wärme zum Theil in Oxalſäure verwandelt.

Nach Blanchet und Sell beſteht dieſer Körper aus:

C_{24}	900,0	64,86
H_{14}	87,5	6,30
O_4	400,0	28,84
	1387,5	100,00.

Das flüſſige Peterſilienöl zerfällt bei der Deſtillation in mehrere Oele von verſchiedener Flüchtigkeit und in einen harzigen Rückſtand. Wird das bei der Rectification dieſes Oeles

zuerſt übergehende einer abermaligen theilweiſen Deſtillation unterworfen, ſo bekommt man ein farbloſes leichtflüſſiges Oel, welches leichter iſt als Waſſer, zwiſchen 160° und 170° kocht, den Peterſiliengeruch in einem ausgezeichneten Grade beſitzt und nach Löwig und Weidmann ebenſo wie das Terpenthinöl zuſammengeſetzt iſt. Salzſaures Gas wird von dieſem Oele unter Wärmeentwicklung und unter Färbung abſorbirt.

Der bei der Rectification zurückbleibende harzige Körper wird von noch vorhandenem flüſſigem Oele durch Auflöſen in kochendem Alkohol und Vermiſchen der Auflöſung mit Waſſer befreit, indem dadurch das Harz präcipitirt wird, während das Oel ſich als Tropfen auf die Oberfläche des Waſſers begiebt. Dieſes Harz ſtellt, wenn es durch Schmelzen im Waſſerbade entwäſſert iſt, eine braune, in dünnen Lagen durchſcheinende, geruch- und geſchmackloſe, in der Hitze zerſtörbare Maſſe dar, die nach Löwig und Weidmann folgende Zuſammenſetzung beſitzt:

C_{24}	69,66
H_{16}	7,58
O_3	22,76
	100,00.

Kümmelöl. (Zuſatz.) Das ätheriſche Oel des gemeinen Kümmels (Carum Carvi) iſt, friſch bereitet, vollkommen farblos, wird aber nach einiger Zeit durch Einfluß des Lichtes bräunlich gefärbt. Es hat den Geruch des Kümmels in hohem Grade und einen brennenden Geſchmack. Es iſt leichter als Waſſer, welches davon eine geringe Menge auflöst. Leicht löslich iſt es dagegen in Alkohol und Aether. Es brennt mit ſtark rußender Flamme. Schwefel löst ſich in der Wärme in bedeutender Menge darin auf, ohne es zu verändern, wird aber beim Erkalten größtentheils wieder ausgeſchieden; ebenſo verhält ſich der Phosphor. Löst man aber Schwefel und Phosphor zugleich in Kümmelöl bei mäßiger Wärme auf, ſo tritt eine ziemlich heftige Zerſetzung ein, wobei ſich, wie es ſcheint, ſelbſtentzündliches Phosphorwaſſerſtoffgas entwickelt und ein höchſt unangenehm riechendes Oel gebildet wird, das beim Kochen mit Kali wieder die Natur eines flüchtigen Oeles annimmt. Schwefelſäure zerlegt das Kümmelöl unter bedeutender Wärme-

entwicklung und verwandelt es unter Entweichung von ſchwefliger Säure in eine ſchwarze ſchmierige Maſſe. Wird es der oxydirenden Wirkung eines Gemenges von doppeltchromſaurem Kali, Schwefelſäure und Waſſer ausgeſetzt, ſo verwandelt es ſich nach Perſoz in Eſſigſäure und in eine zweite Säure, welche noch nicht iſolirt werden konnte, weil ſie durch die Chromſäure größtentheils zerſtört wird.

Wird das rohe Kümmelöl einer nochmaligen Deſtillation unterworfen, ſo erhält man daraus mehrere Oele von verſchiedener Flüchtigkeit, wovon das zuerſt übergehende die Zuſammenſetzung des Terpenthinöles zu haben ſcheint, die ſpäter deſtillirenden aber Sauerſtoff in ungleicher, mit dem Siedepunkt ſteigender Menge enthalten. In der Retorte bleibt eine nicht unbedeutende Menge eines braunen Harzes zurück, welches offenbar ein Zerſetzungsprodukt iſt.

Durch Deſtillation des Kümmelöles mit ätzender Kalilauge kann eine genaue Trennung der darin vorhandenen Subſtanzen ebenſo wenig erzielt werden, wie durch Deſtillation des Oeles für ſich oder mit Waſſer. Wird aber das Oel mit gepulvertem Kalihydrat gemengt und deſtillirt, ſo geht ohne Gasentwicklung ein farbloſes, leichtflüſſiges Oel von ſchwachem, aber angenehmem, an Anisöl erinnerndem Geruch und Geſchmack über, während in der Retorte ein braunſchwarzer Rückſtand bleibt.

Dieſes Oel, welches von Schweizer (Journ. f. prakt. Chem. XXIV, 257) Carven genannt worden iſt, muß, um es ganz rein zu erhalten, ſo oft über Kalihydrat rectificirt werden, bis dieſes nicht mehr gefärbt wird. Es ſiedet dann conſtant bei 173° und beſteht aus:

C_{20}	88,46
H_{16}	11,54
	100,00.

Dieſe Formel entſpricht 2 Volumen Dampf.

Das Carven ſcheint im Kümmelöl ſchon zu präexiſtiren. Es iſt leichter als Waſſer, worin es ſich nur ſehr ſchwierig löst. In Aether und Alkohol iſt es aber leicht löslich. In kleiner Menge mit der Luft in Berührung gebracht, verharzt es ſich nach einiger Zeit. Es brennt mit hellleuchtender rußender Flamme.

Von Schwefelſäure wird das Carven unter Erhitzung und Entwicklung von ſchwefliger Säure ſogleich verharzt.

Salpeterſäure wirkt ſehr heftig darauf ein und verwandelt es unter Entwicklung von ſalpetriger Säure in einen rothgelben harzartigen, leicht ſchmelzbaren Körper, der in heißem Waſſer etwas löslich iſt und demſelben eine gelbe Farbe und einen bitteren Geſchmack ertheilt. In kaltem Weingeiſt iſt er unlöslich, löslich hingegen in heißem Weingeiſt, in Aether, Kali und Säuren. Dieſer Stoff beſitzt weder beſtimmte ſaure noch baſiſche Eigenſchaften.

Das Carven verbindet ſich mit Salzſäure zu einer dem künſtlichen Campher analogen Verbindung, welche man erhält, wenn vollkommen waſſerfreies Salzſäuregas in entwäſſertes Carven bis zur vollkommenen Sättigung geleitet wird. Es bildet ſich nach und nach eine harte kryſtalliniſche Verbindung, die man zur Entfernung des größten Theils noch anhängenden Carvens zwiſchen Fließpapier ſtark preßt, hierauf bei mäßiger Wärme in Weingeiſt löst und die Löſung filtrirt. Beim Erkalten erfüllt ſich das Filtrat mit einer ſtrahlig kryſtalliniſchen Maſſe, welche man auf ein Filtrum bringt, um die Flüſſigkeit ablaufen zu laſſen und hierauf ſo lange zwiſchen Fließpapier preßt, bis dieſes nicht mehr befleckt wird.

Das auf dieſe Weiſe gereinigte chlorwaſſerſtoffſaure Carven bildet ſchneeweiße hellglänzende Schuppen. Es hat einen ſchwachen Geruch und Geſchmack, löst ſich in Waſſer ſehr leicht auf, zerſetzt ſich aber beim Erhitzen der Löſung ſehr ſchnell unter Entwicklung von Salzſäure. In kaltem Weingeiſt iſt es ziemlich ſchwierig löslich, leicht aber in warmem Alkohol. Es ſchmilzt bei 50°,5, geht aber erſt bei 41°,25 aus dem geſchmolzenen wieder in den feſten Zuſtand über. Es kann ohne Zerſetzung nicht ſublimirt werden. Wird es mit Kalk erhitzt, ſo bildet ſich Chlorcalcium, Waſſer und Carven.

Das chlorwaſſerſtoffſaure Carven beſteht aus:

C_{20}	57,94
H_{18}	8,50
Ch_2	33,56
	100,00.

Dieſe Formel kann zerlegt werden in $C_{20}\,H_{16} + Ch_2\,H_2$.

Dieſe Verbindung iſt alſo iſomer mit den feſten Verbindungen der Salzſäure mit Citronenöl, Pomeranzenöl und Copaïvaöl, womit ſie in manchen Eigenſchaften mehr oder weniger übereinkommt.

Chlorgas wird von Carven unter Entwicklung von Salzſäure und Bildung von Chlorcarven abſorbirt. Zur Reinigung des letzteren wäſcht man die zähe Maſſe mit einer verdünnten Auflöſung von kohlenſaurem Kali und dann mit Waſſer, um das überſchüſſige Chlor und die Salzſäure zu entfernen, digerirt ſie hierauf mit Weingeiſt, worin die Chlorverbindung nur ſehr ſchwer löslich iſt, während allenfalls noch dabei befindliches Carven aufgelöst wird, und läßt ſie endlich längere Zeit im luftleeren Raume neben Schwefelſäure und Kali ſtehen.

Das Chlorcarven ſtellt eine halbflüſſige, gelblich gefärbte Subſtanz dar, von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch und ſüßlichem Geſchmack. Es iſt ſchwerer als Waſſer, zieht ſchnell Feuchtigkeit aus der Luft an und wird dadurch weiß und undurchſichtig. Beim Erhitzen zerſetzt es ſich leicht unter Entwicklung von Salzſäure und Bildung eines dickflüßigen Oeles, welches überdeſtillirt, und eines ſchwarzen kohligen Rückſtandes.

Das Chlorcarven ſcheint aus C_{20} H_{12} Ch_4 zu beſtehen, alſo eine ähnliche Zuſammenſetzung zu haben wie das Produkt, welches Deville bei der Einwirkung von Chlor auf Terpenthinöl erhalten hat, womit es überhaupt viele Aehnlichkeit beſitzt.

Wird der braunſchwarze Rückſtand von der Deſtillation des Kümmelöles mit Kalihydrat noch ſo lange mit Waſſer deſtillirt, bis ſich alles Carven verflüchtiget hat, und dann wieder mit Waſſer vermiſcht, ſo ſcheidet ſich ein dunkelbraunes, in Kalilauge unlösliches, in Alkohol aber auflösliches Harz aus. Bei der Sättigung der davon abfiltrirten braunen alkaliſchen Flüſſigkeit mit Schwefelſäure wird ein dunkelbrauner, ſehr ſchwerflüſſiger ölartiger Körper in Freiheit geſetzt. Wird dieſer von der Salzlöſung getrennt und mit Waſſer deſtillirt, ſo geht in äußerſt ſtechenden, ſtarken Huſten erregenden Dämpfen ein ſchwerflüſſiges Oel über, während in der Retorte ein dunkelbraunes Harz zurückbleibt. Das Oel hat wegen ſeines ſcharfen Geruches

und Geſchmackes von Schweizer den Namen Carvacrol erhalten. Durch eine nochmalige Deſtillation, wobei die erſten und die letzten Theile auf die Seite gethan werden, bekommt man es ganz rein.

Das Carvacrol iſt farblos, ſchwerflüſſig wie Baumöl und leichter als Waſſer, worin es ſich etwas löst. Leicht löslich iſt es in Weingeiſt, Aether und beſonders in Kalilauge. Es hat einen ganz eigenthümlichen unangenehmen Geruch und einen anhaltenden, ſehr beiſſenden Geſchmack. Es ſiedet bei 232°, wobei es ſich in Dämpfe verwandelt, die auf die Athmungswerkzeuge ſehr reizend wirken. Es brennt mit leuchtender, ſtark rußender Flamme. Von waſſerfreiem Ammoniakgas abſorbirt das entwäſſerte Carvacrol eine gewiſſe Menge und wird dadurch flüſſiger und rothbraun. In der Wärme entweicht das Ammoniak wieder daraus, während unverändertes Carvacrol und eine geringe Menge eines rothbraunen Harzes zurückbleibt.

Eine weingeiſtige Löſung von Carvacrol giebt mit einer weingeiſtigen Löſung von eſſigſaurem Bleioxyd keinen Niederſchlag.

Salpeterſäure wirkt ſehr lebhaft auf Carvacrol ein. Es bildet ſich dabei unter Entwicklung von ſalpetriger Säure ein gelbes Harz, welches ſich von dem durch Einwirkung der Salpeterſäure auf Carven erhaltenen durch ſeine größere Löslichkeit in Weingeiſt unterſcheidet. Auch in Waſſer iſt es löslicher. Die ſtark rothgelb gefärbte weingeiſtige Löſung giebt mit eſſigſaurem Bleioxyd keinen Niederſchlag.

Wird Carvacrol mit Kalihydrat erwärmt, ſo wird es dunkelbraun und verwandelt ſich zum Theil in zwei Harze, wovon das eine in Kalilauge löslich, das andere darin unlöslich iſt, und welche wahrſcheinlich mit jenem identiſch ſind, die bei der Einwirkung von feſtem Aetzkali auf Kümmelöl entſtehen, und in dieſem Falle, wie es ſcheint, auch nur Zerſetzungsprodukte des gebildeten Carvacrols ſind.

Das Carvacrol beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

C_{80}	82,49
H_{56}	9,42
O_{3}	8,09
	100,00.

Kalium wirkt in der Kälte nur langſam auf Carvacrol ein, in der Wärme geht aber die Zerſetzung mit lebhafter Entwicklung von Waſſerſtoffgas vor ſich und unter allmähliger Bildung einer dunkelbraunen harten Maſſe. Uebergießt man dieſe mit Waſſer, ſo ſcheidet ſich ein dickflüſſiges, aus Carvacrol beſtehendes Oel aus, welches eine geringe Menge eines braunen, in Kalilauge unlöslichen Harzes aufgelöst enthält. Aus der Kalilöſung wird durch Säuren auch noch etwas Carvacrol abgeſchieden, verunreiniget mit einem in Kali löslichen Harze. Die Menge des Carvacrols, die aus der zerſetzten Maſſe wieder abgeſchieden werden kann, iſt beinahe der gleich, welche zur Zerſetzung angewendet worden iſt; die dabei in geringer Quantität entſtandenen Harze ſind jedenfalls nur Produkte secundärer Einwirkung des gebildeten Kalihydrats auf Carvacrol. Dieſes Verhalten ſcheint dafür zu ſprechen, daß das Carvacrol ein Hydrat iſt, deſſen Waſſer durch Kalium zerſetzt wird, ſo daß bei nachheriger Berührung der entſtandenen Maſſe mit Waſſer wieder Carvacrol entſtehen kann.

Carvacrol und Carven können nicht nur durch die Reaction von Kalihydrat auf Kümmelöl erhalten werden, ſondern auch durch Einwirkung anderer Agentien und beſonders der Phosphorſäure. Deſtillirt man Kümmelöl mehrmals über geſchmolzene Phosphorſäure, ſo geht zuletzt reines Carven über, während das Carvacrol wegen ſeines hohen Siedpunktes bei der Phosphorſäure zurückbleibt und durch Abgießen von dieſer und durch Deſtillation für ſich rein dargeſtellt werden kann. Dieſe Einwirkung liefert die beſte Methode zur Bereitung des Carvacrols und Carvens.

Jod wird vom Kümmelöl in bedeutender Menge unter Wärmeentwicklung aufgelöst. Beim längeren Erwärmen der Löſung entwickelt ſich Jodwaſſerſtoffſäure und man bekommt ein Oel, dem durch Waſchen mit verdünnter Kalilauge der ganze Jodgehalt entzogen werden kann und welches beim ferneren Erwärmen in einem Deſtillirapparat in übergehendes Carven und in zurückbleibendes Carvacrol zerlegt werden kann.

Kalk, ſowohl im waſſerfreien als im Hydratzuſtande, ſcheint das Kümmelöl nicht weſentlich zu verändern.

Kalium wirkt auf Kümmelöl in der Kälte nur langſam, in der Wärme aber unter lebhafter Reaction und Waſſerſtoff-entwicklung ein. Es entſteht eine ſchwarzbraune Maſſe, aus der ſich beim Vermiſchen mit Waſſer ein Oel ausſcheidet, das ſeinen Eigenſchaften nach Carven zu ſeyn ſcheint.

Es iſt weiter oben ſchon geſagt worden, daß das Carven im Kümmelöl zu präexiſtiren ſcheint. Das Carvacrol aber bildet ſich vielleicht aus dem ſauerſtoffhaltigen Theil des Kümmelöls erſt dadurch, daß dieſem durch Körper, welche eine große Verwandtſchaft zum Waſſer haben, Waſſerſtoff und Sauerſtoff als Waſſer entzogen werden.

Schweizer hat gefunden, daß das Carvacrol mit jenem Stoff identiſch iſt, der nebſt anderen bei der Einwirkung von Jod auf Campher entſteht und von Claus Camphokreoſot genannt worden iſt.

Baldrianöl. **Essence de valériane.** Die Baldrianwurzel liefert ein gelbliches Oel, welches ſich mit der Zeit braun färbt und verdickt. Der Geruch deſſelben iſt ſehr unangenehm, ſein Geſchmack bitter und campherartig. Das ſpeciſiſche Gewicht davon beträgt 0,944. Nach den Unterſuchungen von Gerhardt und Cahours beſteht das Baldrianöl aus einem ſauerſtoffhaltigen Oele und einem Kohlenwaſſerſtoff; außer dieſen enthält es gewöhnlich noch etwas freie Baldrianſäure, ein Harz und eine campherartige Subſtanz, welche mit dem Borneocampher identiſch iſt. Die Menge dieſer letzteren drei nicht weſentlichen Beſtandtheile des Baldrianöles iſt nach dem Alter deſſelben und nach der Aufbewahrungsart verſchieden. Der Kohlenwaſſerſtoff, welcher ebenſo zuſammengeſetzt iſt wie das Terpenthinöl und durch Waſſeranziehung ſich in Borneocampher verwandelt, kann im reinen Zuſtand erhalten werden, wenn man das Oel über ſchmelzendes Kali deſtillirt, wobei ſich das ſauerſtoffhaltige Oel unter Waſſerſtoffentwicklung in Baldrianſäure und Kohlenſäure, die an Kali gebunden bleiben, verändert. Es iſt davon ſchon auf Seite 46 gehandelt worden.

Das ſauerſtoffhaltige Oel, welches Gerhardt Valerol genannt hat, wird iſolirt, wenn man das Baldrianöl der Deſtillation unterwirft, wobei der Kohlenwaſſerſtoff zuerſt übergeht. Erhitzt man die letzten Produkte der Deſtillation einige Zeit

lang auf 200° und kühlt ſie dann in Eis ab, ſo erſtarren ſie zu einer Maſſe, wenn ſie frei von Kohlenwaſſerſtoff ſind. Zwei bis dreimalige Rectification reicht zur Reinigung hin. Die Baldrianſäure und die campherartige Subſtanz werden gewöhnlich mit den erſten Portionen fortgeriſſen, ſo daß man nicht nöthig hat, das Produkt der Rectification mit kohlenſaurem Natron zu waſchen; man muß nur raſch oder in einem Strom von Kohlenſäure deſtilliren, weil man ſonſt immer einen harzartigen Rückſtand erhält.

Das Valerol iſt bei gewöhnlicher Temperatur meiſtens flüſſig; wird es aber bis unter 0° abgekühlt, ſo bildet es farbloſe Prismen, die über 20° wieder flüſſig werden, zuvor aber ihre Durchſichtigkeit verlieren. Das reine Valerol iſt neutral und riecht nicht nach Baldrian, ſonder ſchwach heuartig. An der Luft ſäuert es ſich nach und nach und nimmt dann den unangenehmen, die Baldrianſäure characteriſirenden Geruch an; gleichzeitig verdickt und verharzt es ſich theilweiſe. Es iſt leichter als Waſſer und wenig löslich darin, dagegen leicht löslich in Aether, Alkohol und ätheriſchen Oelen.

Concentrirte Schwefelſäure löst das Valerol mit blutrother Farbe auf; auf Zuſatz von Waſſer ſcheidet ſich nicht alles Oel wieder aus, ſondern es bleibt ein Theil aufgelöst und mit den Elementen der Schwefelſäure verbunden. Beim Sättigen der wäſſerigen Flüſſigkeit mit kohlenſaurem Bleioxyd erhält man neben ſchwefelſaurem Bleioxyd ein lösliches Bleiſalz, das beim Abdampfen gummiartig wird. Dieſes valerolſchwefelſaure Bleioxyd hat einen ſüßlich adſtringirenden Geſchmack und ähnliche Eigenſchaften wie das ätherſchwefelſaure Bleioxyd; Schwefelſäure bringt darin einen Niederſchlag hervor.

Das Valerol abſorbirt viel Ammoniakgas, ſcheint aber damit keine kryſtalliſirbare Verbindung einzugehen.

Bei der Behandlung mit überſchüſſigem Brom wird das Valerol dunkel bräunlichgrün und pechartig. Von concentrirter Salpeterſäure wird es in der Kälte faſt nicht zerſetzt; beim gelinden Erwärmen bildet ſich indeſſen ein gelbes Harz, das leichter iſt als Waſſer; gleichzeitig entweichen ſalpetrige Dämpfe.

Das Valerol beſteht aus:

C_{24}	. . . . .	900,0	73,47
H_{20}	. . . . .	125,0	10,20
O_2	. . . . .	200,0	16,33
		1225,0	100,00.

Dieſes Oel iſt alſo iſomer mit dem Meſitylorxd von Kane und mit Fremys Metaceton.

Kalilauge zerſetzt das Valerol ſelbſt in der Siedhitze nicht, von ſchmelzendem Kalihydrat aber wird es, wie ſchon oben erwähnt, unter Entwicklung von Waſſerſtoffgas in Kohlenſäure und Baldrianſäure, welche an Kali gebunden bleiben, verändert. Dieſe Reaction kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_{24}\ H_{20}\ O_2 + 6\,H_2O = C_4\ O_4 + C_{20}\ H_{20}\ O_4 + 6\,H_2.$$

Seiner Zuſammenſetzung und ſeinem Verhalten nach gehört das Valerol in die nämliche Reihe wie das Kartoffelfuſelöl und der Baldrianaldehyd, und wahrſcheinlich ſteht er zur Baldrianſäure in derſelben Beziehung, wie der Meſitaldehyd zur Eſſigſäure; es iſt nämlich:

Meſitaldehyd	. . . .	$C_{12}\ H_8\ O_2$.
Eſſigaldehyd	. . . .	$C_8\ H_8\ O_2$.
Eſſigſäure	. . . . .	$C_8\ H_8\ O_4$.
Valerol	. . . . . .	$C_{24}\ H_{20}\ O_2$.
Baldrianaldehyd	. . .	$C_{20}\ H_{20}\ O_2$.
Baldrianſäure	. . . .	$C_{20}\ H_{20}\ O_4$.

Theeöl. Essence de thé. Dieſes Oel, welches leichter als Waſſer iſt, beſitzt den Geruch des Thee's im hohen Grade und betäubt ſo ſehr, daß es in gewiſſer Doſis als Gift wirken könnte. Es erſtarrt leicht. In Verbindung mit Gerbeſtoff wirkt es als Diureticum. Der größere Theil dieſes Oeles verflüchtiget ſich beim Trocknen der Theeblätter.

Safranöl. Essence de safran. Die Narben von Crocus sativus geben bei der Deſtillation mit Waſſer ein gelbes, ſehr flüſſiges Oel, welches ſchwerer als Waſſer iſt und einen ſcharfen und bitteren Geſchmack beſitzt. Mit der Zeit verwandelt es ſich in eine weiße kryſtalliniſche, auf dem Waſſer ſchwimmende Subſtanz.

Zittwerwurzelöl. Essence de zédoaire. Es wird aus der Wurzel von Curcuma Zedoaria erhalten. Es iſt

gelb, dick, trübe und beſitzt einen campherartigen Geruch und Geſchmack. In Aether und Alkohol iſt es leicht löslich. Es beſteht aus zwei Oelen, wovon das eine ſchwerer und das andere leichter als Waſſer iſt.

Galgantöl. Essenec de Galanga. (Zuſatz.) Das ätheriſche Oel der Galangawurzel iſt gelblichweiß, von aromatiſch campherartigem Geſchmack und dem des Cajeputöles ähnlichem Geruche. Es iſt leichter als Waſſer, nicht ſehr flüchtig, verdickt ſich nach und nach an der Luft und verliert den Geruch. Es löst ſich leicht in Alkohol und Aether, aber nur unvollkommen in alkaliſchen Laugen. Das über Chlorcalcium deſtillirte Oel iſt vollkommen farblos und beſteht nach Vogel jun. (Repert. f d. Pharm. LXXXIII, 19) aus:

C	74,902
H	11,552
O	13,546
	100,000.

Pappelöl. Essenec de peuplier. Man erhält es durch Deſtillation der Knospen von Populus nigra mit Waſſer. Es iſt farblos, von angenehmem Geruch, unlöslich in Waſſer, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Es iſt ſchwerer als Waſſer.

Dahlienöl. Essence de dahlia. Die Wurzelknollen von Dahlia pinnata liefern ein ätheriſches Oel, welches leichter als Waſſer iſt und ſich an der Luft ſchnell verharzt. In Waſſer wird es mit der Zeit feſt und ſetzt Kryſtalle ab, welche Benzoëſäure ſeyn ſollen.

Kamillenöl. Essence de camomille. Die gemeinen Kamillen (von Matricaria Chamomilla) geben ein dunkelblaues, undurchſichtiges, dickflüſſiges Oel von aromatiſch bitterem Geſchmack. Durch Einfluß von Luft und Licht wird es bräunlich und zähe. Salpeterſäure greift es in der Wärme an, durch Zuſatz von Waſſer wird hierauf ein nach Moſchus riechendes Harz daraus präcipitirt. Sein ſpecifiſches Gewicht beträgt 0,924. Bei der Rectification mit Waſſer behält dieſes Oel ſeine tiefblaue Farbe; die erſten Tropfen des Deſtillats ſind ebenſo blau, wie die letzten. Das damit überdeſtillirte Waſſer aber, welches ätheriſches Oel aufgelöst enthält, iſt farblos.

Schüttelt man es mit Aether, ſo hinterläßt dieſer nach dem Verdunſten eine ſehr kleine Menge eines faſt farbloſen Oeles, deſſen Geruch weſentlich verſchieden iſt von dem des blauen Oeles. Das blaue Oel iſt in Alkohol und in Aether mit blauer Farbe löslich. Bis unter 0° abgekühlt, wird es ſo dickflüſſig, daß es faſt wie erſtarrt ausſieht, indeſſen gelingt es auf dieſe Art nicht, ein Stearopten daraus abzuſcheiden. Der Dampf des Kamillenöles iſt vollkommen farblos. Das mit Waſſer rectificirte und mit Chlorcalcium entwäſſerte Oel hat bei der von Bornträger (Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIX, 243) gemachten Analyſe folgende Zahlen gegeben:

C . .	79 , 83
H . .	10 , 65
O . .	9 , 52
	100 , 00.

Ebenſo iſt auch die erſte Portion, welche bei der Deſtillation des Oeles für ſich übergeht, zuſammengeſetzt, während das zuletzt deſtillirende etwas weniger Kohlenſtoff, nämlich 78,26 Proc. bei der Analyſe gegeben hat. Als Rückſtand dieſer Deſtillation bleibt in der Retorte eine braune, harzähnliche Maſſe.

Die römiſchen Kamillen (von Anthemis nobilis) liefern ein Oel, welches dem vorhergehenden ſehr ähnlich iſt. Nach Gerhardt und Cahours beſteht dieſes Oel aus zwei Stoffen, einem Kohlenwaſſerſtoff und einem ſauerſtoffhaltigen Oel, welches unter Einfluß des ſchmelzenden Aetzkalis in Baldrianſäure oder eine dieſer ſehr ähnliche Säure umgewandelt wird.

Wurmſamenöl. Essence de semen contra. Das ätheriſche Oel der Blüthenknospen von Artemisia Contra u. ſ. w., des ſogenannten Wurmſamens iſt hellgelb, von durchdringendem Geruch und bitterem, campherartigem Geſchmack. Sein ſpecifiſches Gewicht iſt beiläufig 0,930. Bei der Rectification wird es farblos. Es beſteht nach Völkel aus zwei Oelen von verſchiedener Zuſammenſetzung, für deren Trennung er kein Verfahren auffinden konnte. Wird das Wurmſamenöl mit einem Ueberſchuß von feſtem Kalihydrat deſtillirt, ſo bekommt

es einen dem des Pfeffermünzöles ſehr ähnlichen Geruch. Die Analyſe des ganzen Oeles hat folgendes Reſultat gegeben:

C	78,038
H	10,619
O	11,343
	100,000.

Oel von **Melissa calamintha. Essence de melissa calamintha.** Dieſes Oel iſt leichter als Waſſer. Es beſitzt einen ſehr angenehmen, moſchusartigen Geruch, der einige Aehnlichkeit mit dem der Waſſermünze hat. Die friſchen Stiele dieſer Pflanze liefern weder vor, noch nach der Blüthezeit ätheriſches Oel.

Vetiveröl. **Huile de vetiver.** Cap (Ann. d. Pharm. VII, 83.) hat bei der Deſtillation der Vetiverwurzel mit Waſſer erhalten: 1) eine geringe Menge eines flüchtigen, klaren, auf Waſſer ſchwimmenden Oeles, von ſchwacher Bernſteinfarbe; 2) eine größere Menge eines trüben, ſehr conſistenten und am Boden der Vorlage anhängenden Oeles, welches ſchwerer als Waſſer war; 3) ein deſtillirtes, ſehr aromatiſches Waſſer. Dieſe drei Produkte hatten den characteriſtiſchen Geruch der Vetiveria im hohen Grade.

Stenhouſe (Ann. d. Ch. u. Pharm. L, 157) hat ein Oel unterſucht, das er unter dem Namen oſtindiſches Grasöl erhalten hatte und welches von **Andropogon Iwarancusa** gewonnen werden ſoll.

Dieſe Art Vetiveröl beſitzt einen angenehmen, aromatiſchen Geruch, dem des Roſenöles etwas ähnlich, aber bei weitem nicht ſo ſtark. Das Oel hat einen ſcharfen und angenehmen Geſchmack, welcher ſich dem des Citronenöles nähert. Es iſt leichter als Waſſer und neutral. Bei der Deſtillation mit Waſſer bekommt man daraus ein farbloſes flüchtiges Oel und einen harzigen Rückſtand, welche beide nicht mehr ganz den angenehmen Geſchmack des rohen Oeles beſitzen. Das mit Chlorcalcium entwäſſerte und rectificirte Oel beginnt bei 147° zu ſieden, allein der Siedpunkt ſteigt allmählig auf 160° und noch weiter.

Dieſes Oel beſteht aus einem Kohlenwaſſerſtoff von der Zuſammenſetzung des Terpenthinöles und aus einer kleinen

Menge eines ſauerſtoffhaltigen Oeles. Man kann dieſen Kohlenwaſſerſtoff durch Behandlung des rectificirten Oeles mit Natrium und darauffolgende Deſtillation rein erhalten, indem der ſauerſtoffhaltige Theil des Oeles dabei unter Waſſerſtoffentwicklung verharzt wird und in der Retorte zurückbleibt. Aus der Luft zieht das Oel leicht Sauerſtoff an und verdickt ſich.

Calmusöl. (Zuſatz.) Das flüchtige Oel aus der Wurzel von **Acorus Calamus** iſt gelblich, von durchdringend aromatiſchem Geruch und gewürzhaft bitterem Geſchmack. Sein ſpecifiſches Gewicht beträgt ungefähr 0,962. Nach den Verſuchen von Schnedermann (Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 374) beſteht dieſes Oel aus mehreren Stoffen, die nicht genau von einander getrennt werden können. Der flüchtigſte Theil des Oeles ſcheint ein Kohlenwaſſerſtoff von der Zuſammenſetzung des Terpenthinöles zu ſeyn; die ſpäter bei der Deſtillation übergehenden Produkte enthalten Sauerſtoff in mit dem Siedepunkt zunehmender Menge; als Rückſtand bleibt eine zähe, harzartige Maſſe in der Retorte.

Rainfarrnöl. (Zuſatz.) Das ätheriſche Oel von **Tanacetum vulgare** iſt je nach dem Boden, worauf die Pflanze gewachſen, gelblich oder grünlich; letzteres wird aus ſolcher Pflanze gewonnen, die auf fettem, ſehr trockenem Boden gewachſen war. Es hat ein ſpecifiſches Gewicht von 0,931, einen ſtarken, widerlichen Geruch und einen bitteren, ſcharfen Geſchmack. Setzt man dieſes Oel der oxydirenden Wirkung einer Chromſäurelöſung aus, ſo entſteht daraus nach Perſoz eine nicht unbedeutende Menge von Campher, welcher ganz identiſch mit dem Lorbeercampher iſt.

Rautenöl. (Zuſatz.) Das ätheriſche Oel der Gartenraute (**Ruta graveolens**) iſt, ſo wie man es durch Deſtillation der friſchen Pflanze erhält, von heller grünlichgelber Farbe, von ſtarkem, unangenehmem Geruch nach der Pflanze ſelbſt und bitterlich ſcharfem, aromatiſchem Geſchmack. Es iſt nicht ſehr dünnflüßig und hat ein ſpec. Gewicht von 0,837 bei + 18°.

Deſtillirt man das durch Chlorcalcium entwäſſerte Oel für ſich, ſo fängt es bei 218° C. an zu ſieden; der Siedpunkt ſteigt aber allmählig bis auf 245°; in der Retorte bleibt eine geringe Menge eines dunkelbraun gefärbten dickflüſſigen Oeles

zurück. Das Deſtillat iſt farblos und bei allen Perioden der Deſtillation von beinahe gleichem ſpec. Gewicht, indem dieſes nur zwiſchen 0,831 und 0,838 variirt. Das rectificirte Oel geht bei nochmaliger Deſtillation unverändert und ohne bedeutende Färbung des letzten Antheils über.

Dieſes Oel hat nach Will (Ann. d. Ch. u. Pharm. XXXV, 235) folgende Zuſammenſetzung:

C_{56}	2140,18	76,72
H_{56}	349,42	12,52
O_{3}	300,00	10,76
	2789,60	100,00.

Das gefundene ſpecifiſche Gewicht ſeines Dampfes iſt 7,892 und das aus obiger Formel berechnete $\frac{30,76}{4} = 7,69$, woraus hervorgeht, daß dieſe Formel 4 Volumen Dampf entſpricht.

In concentrirter Schwefelſäure löst ſich das Rautenöl mit ſchön rothbrauner Farbe und ſcheidet ſich bei Zuſatz von Waſſer wieder farblos ab. Salzſaures Gas ſcheint kaum darauf einzuwirken, indem es davon nur bräunlich gefärbt und durch Schütteln mit Waſſer wieder farblos wird. Von Chlorgas wird es unter Entwicklung von Salzſäure und durch Salpeterſäure unter Entweichung von ſalpetriger Säure zerſetzt.

Cascarillöl. (Zuſatz.) Das rohe ätheriſche Oel aus der Cascarillrinde (von Croton Eluteria) iſt gelb, leichter als Waſſer, von ſehr ſtarkem Cascarillgeruch und aromatiſch bitterem Geſchmack. Es fängt ungefähr bei 180° zu ſieden an, allein der Kochpunkt bleibt nicht conſtant, ſondern erhöht ſich immer mehr und mehr. Von den ſtarken Säuren wird es zerſtört, ohne damit Verbindungen oder einfache Zerſetzungsprodukte zu bilden; Jod wird davon ohne bemerkbare Erwärmung aufgelöst; Alkalien ſind ohne Einwirkung darauf. Bei der Rectification des Oeles mit Waſſer erhält man daraus nach Völkel (Ann. d. Ch. u. Pharm. XXXV, 307) wenigſtens zweierlei Oele, welche aber von einander nicht vollſtändig getrennt werden können. Das zuerſt übergehende iſt farblos, ſehr dünnflüſſig und lichtbrechend. Es zeigte ein ſpec. Gewicht von 0,862, während das ſpec. Gewicht des rohen Oeles 0,909 war, einen Siedepunkt von 173° und einen deutlich verſchie-

denen Geruch von dem des rohen Oeles. Bei der Analyſe hat es folgende Zahlen gegeben:

C	86,926
H	10,487
O	2,587
	100,000.

Es iſt wahrſcheinlich, daß dieſes flüchtigere Oel im ganz reinen Zuſtande zu den ſauerſtofffreien Oelen gehören werde.

Die ſpäter überdeſtillirenden Portionen des Oeles ſind dickflüſſiger, mehr gelb und von weniger angenehmem Geruch als das rohe Oel. Die letzte Portion iſt dickflüſſig wie ein fettes Oel. Dieſelbe hat bei der Analyſe folgendes Reſultat gegeben:

C	82,021
H	10,267
O	7,712
	100,000.

Oel aus Canella alba. (Zuſatz.) Der weiße Zimmt giebt bei der Deſtillation mit Waſſer ein ſtark gewürzhaft riechendes flüchtiges Oel, wovon ein Theil im Waſſer unterſinkt, der größte Theil aber leichter als Waſſer iſt. Durch Behandlung mit concentrirter Kalilauge zerfällt dieſes Oel in mehrere Stoffe, wovon nach den Verſuchen von Meier und v. Reiche (Ann. d. Ch. u. Pharm. XLVII, 234) der eine beſtimmt mit Nelkenſäure und ein zweiter wahrſcheinlich mit dem Hauptbeſtandtheil des Cajeputöles identiſch iſt. Die Nelkenſäure bleibt bei der Deſtillation der alkaliſchen Maſſe an Kali gebunden zurück und kann durch nachherige Deſtillation mit Schwefelſäure daraus frei gemacht werden; das wahrſcheinlich mit dem Cajeputöl identiſche Oel deſtillirt mit ein paar anderen Oelen über und wird von dieſen durch eine fractionirte Rectification ſo viel als möglich getrennt.

Thujaöl. (Zuſatz.) Aus **Thuja occidentalis** wird durch Deſtillation mit Waſſer ein ätheriſches Oel gewonnen, welches friſch bereitet vollkommen farblos iſt, bald aber eine gelbliche Farbe annimmt, den eigenthümlichen Geruch der Thuja und einen ſcharfen Geſchmack beſitzt, leichter als Waſſer und darin nur wenig löslich, hingegen ſehr leicht löslich in Weingeiſt und Aether iſt.

Das Thujaöl iſt nach den Unterſuchungen von Schweizer (Journ. f. prakt. Chem. XXX, 376) ein Gemenge von wenigſtens zwei verſchiedenen ſauerſtoffhaltigen Oelen; ein Kohlenwaſſerſtoff ſcheint nicht in demſelben vorhanden zu ſeyn. Wird es mit Kalihydrat deſtillirt, ſo geht es zum Theil unverändert über, zum Theil aber wird es in eine harzige Maſſe und in ein mit Kali ſich verbindendes Oel verwandelt, welches aus dieſer Verbindung durch eine Säure frei gemacht werden kann und ſich durch ſeine Eigenſchaften als Carvacrol zu erkennen giebt.

Jod wird von Thujaöl in ziemlich bedeutender Menge aufgelöst. Beim Erhitzen in einem Deſtillationsgefäße deſtilliren unter Entwicklung von nur wenig Jodwaſſerſtoffſäure zweierlei Oele über, ein flüchtigeres und ein darauf folgendes dickes dunkelgefärbtes, zuletzt erſcheinen Joddämpfe und im Rückſtand bleibt eine ſchwarze Maſſe.

Das leicht flüchtige ölige Produkt dieſer Deſtillation hat den Namen Thujon bekommen. Durch wiederholte Deſtillation über Jod, dann über gebrannten Kalk und zuletzt über Kalium wird es rein erhalten. Es iſt farblos und beſitzt einen dem des Terpenthinöls ähnlichen Geruch und ſcharfen Geſchmack. Es iſt leichter als Waſſer und ſiedet zwiſchen 165° und 175°. Das Thujon enthält keinen Sauerſtoff.

Das minder flüchtige dickflüſſige Oel zerfällt beim Behandeln mit Kalilauge in einen darin löslichen und einen unlöslichen Theil. Letzterer iſt nach mehrmaliger Deſtillation über gebrannten Kalk dickflüſſig, gelblich gefärbt, leichter als Waſſer, von ſchwachem Geruch und mildem Geſchmack und brennt mit ſtark rußender Flamme. Dieſer nur in geringer Menge entſtehende Theil ſcheint ebenfalls ein Kohlenwaſſerſtoff zu ſeyn und hat viele Aehnlichkeit mit dem Colophen welches Claus durch Einwirkung von Jod auf Campher erhalten hat.

Der von Kalilauge gelöste Theil beſteht aus Carvacrol, welches durch eine Säure abgeſchieden und durch öftere Deſtillation über gebrannten Kalk gereiniget werden kann.

Bei der Deſtillation mit Phosphorſäure wird das Thujaöl nicht weſentlich verändert. Durch Schwefelſäure wird es ſogleich verharzt. Kalium oxydirt ſich in dieſem Oel ohne Ent-

wicklung von Waſſerſtoff, und verwandelt daſſelbe in eine harzige Maſſe.

Tannenöl. (Zuſatz.) Die Tannen riechen nicht nach Terpenthinöl, ſondern angenehmer, aromatiſcher, was vermuthen läßt, daß darin nicht gewöhnliches Terpenthinöl gebildet wird, ſondern ein anderes, mit dieſem iſomeriſches Oel, welches ſich aber nach und nach von ſelbſt oder in Folge der Gewinnungsweiſe in Terpenthinöl verwandelt. Es iſt auch möglich, daß in den verſchiedenen Theilen des Tannenbaumes ungleiche Oele enthalten ſeyen, in der Wurzel vielleicht ein anderes als in den Zweigen.

Gottſchalk (Ann. d. Chem. und Pharm. XLVII, 237) hat bei der Deſtillation friſcher, von den Nadeln befreiter, harzfreier, junger Tannenzweige (von Pinus Abies) mit Waſſer ein dünnes, farbloſes Oel erhalten, welches im Geruche durchaus verſchieden vom Terpenthinöl war. Der Geruch erinnerte ſogleich an den der friſchen Tannenzweige und -Nadeln, aber auch entfernt an den des fetten Lorbeeröles. Das Oel kochte bei 167°; an der Luft trocknete es ziemlich ſchnell zu einem klaren Harzfirniß ein; durch Deſtillation mit Kalilauge veränderte es ſeinen Geruch nicht, während es beim Erhitzen mit ſchmelzendem Kalihydrat ſo vollkommen den Geruch des Terpenthinöls annahm, daß an eine Umwandlung in dieſes nicht zu zweifeln iſt. Mit dem Kali blieb nach der Deſtillation eine kleine Menge Harz verbunden.

Das rohe Oel der Tannenzweige iſt nach Wöhler ein Gemenge von einem ſauerſtofffreien Oel mit einer kleinen Menge eines ſauerſtoffhaltigen, welches von erſterem durch Behandlung mit Kalium, wodurch es unter ſchwacher Waſſerſtoffentwicklung in eine hellbraune gallertartige Maſſe verändert wird, getrennt werden kann. Das ſauerſtofffreie, mit dem Terpenthinöl iſomere Oel hat dann, beſonders wenn es noch einmal für ſich deſtillirt worden, einen ganz anderen, viel angenehmeren, zwiſchen dem des Citronenöls und Apfelſinenöls ſtehenden Geruch angenommen. Es iſt ſehr dünnflüßig, ſtark lichtbrechend, hat ein ſpec. Gewicht von 0,856 und ſiedet, wie das rohe Oel, bei 167°. Salzſaures Gas wird davon in

großer Menge abſorbirt, ohne aber, ſelbſt nicht bei 0°, eine feſte Verbindung damit zu bilden.

Das Oel, welches durch Deſtillation der Tannenzapfen erhalten wird, iſt im reinen Zuſtande ebenfalls waſſerhell, ſehr dünnflüſſig, von balſamiſchem, citronenähnlichem Geruche und ebenſo wie das Terpenthinöl zuſammengeſetzt. *)

Aetheriſche Oele der Cruciferen und Alliaceen. **)

Dumas und Pelouze, Ann. de Chim. et de Phys. LIII, 181; auch Ann. d. Pharm. X, 324. — Aſchoff, Journ. f. prakt. Chem. IV, 314. — Löwig und Weidmann, Journ. f. pr. Chem. XVIII, 127 u. XIX, 218. — Buſſy, Journ. de Pharm. XXVI, 39. — Boutron und Fremy, Journ. de Pharm. XXVI, 48 u. 112. — Robiquet und Buſſy, Journ. de Pharm. XXVI, 116. — E. Simon, Pogg. Annal. L, 377. — Hubatka, Ann. der Chem. u. Pharm. XLVII, 153. — Wertheim, Ann. d. Chem. u. Pharm. LI, 289 u. LII, 52. — Will, Ann. d. Chem. u. Pharm. LII, 1.

Aus einigen Pflanzen der Cruciferen und Alliaceen können durch Deſtillation mit Waſſer flüchtige ſcharfe Oele erhalten werden, welche von den vorhergehenden beſonders dadurch verſchieden ſind, daß ſie außer Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff noch Schwefel und zum Theil auch Stickſtoff enthalten. Dieſe Oele haben, obwohl ſie von zwei nicht mit einander verwandten Pflanzenfamilien abſtammen, nicht nur eine

*) Bei der Darſtellung der ſogenannten Waldwolle aus den Nadeln von Pinus silvestris erhält man als Nebenprodukt ein ätheriſches Oel, indem die Nadeln anhaltend mit Waſſer gekocht und die entweichenden Dämpfe condenſirt werden, wobei ſich auf dem von Ameiſenſäure ſchwach ſauren deſtillirten Waſſer eine gelbliche Oelſchichte anſammelt. Dieſes Oel iſt nach Hagens Unterſuchung (Pogg. Annal. LXIII, 574) auch wie das Terpenthinöl zuſammengeſetzt, allein es unterſcheidet ſich von dieſem ebenfalls durch ſeinen angenehmen aromatiſchen Geruch und durch ſein Verhalten gegen ſalzſaures Gas, womit es nur äußerſt ſchwierig eine feſte Verbindung bildet. D. Ueberſ.

**) Die chemiſche Geſchichte dieſes Gegenſtandes iſt durch neueſte, erſt nach dem Erſcheinen der franzöſiſchen Ausgabe dieſes Bandes bekannt gemachte wichtige Unterſuchungen ſo ſehr bereichert worden, daß, um dieſe mit Vermeidung zu langer Anmerkungen oder Zuſätze zur Ueberſetzung des Originals mitzutheilen, eine völlig neue Bearbeitung des ganzen Artikels nothwendig geworden iſt. D. Ueberſ.

große Aehnlichkeit im Geruch, Geſchmack und in ihrer Wirkung auf den thieriſchen Organismus, ſondern ſie ſcheinen auch durch ihre chemiſche Conſtitution in enger Beziehung zu einander zu ſtehen, indem man ſie als Verbindungen eines und deſſelben Radikals, oder doch wenigſtens iſomerer Radikale betrachten kann. Nimmt man in dieſen Oelen und in einigen daraus entſtehenden Verbindungen ein gemeinſchaftliches Radikal, welches wir **Allyl** nennen wollen, an, ſo hat man folgende Reihe:

Allyl . . . . C_{12} H_{10};
Allyloxyd . . . . C_{12} H_{10} O;
Allylſulfür (Knoblauchöl) . . . . . C_{12} H_{10} S;
Allylſulfocyanür (Senföl, Meerrettigöl,
Oel aus Alliaria officinalis) . . C_{12} H_{10} C_4 Az_2 S_2;
u. ſ. w.

Die bisher näher unterſuchten flüchtigen Oele aus den Cruciferen ſind alſo ſtickſtoffhaltig und identiſch miteinander gefunden worden, während die ſchwefelhaltigen ätheriſchen Oele der Alliaceen ſtickſtofffrei zu ſein ſcheinen, wenn man nämlich das Knoblauchöl, das einzige, was bis jetzt davon genauer ſtudirt iſt, als den Typus derſelben annimmt.

Aetheriſches Oel des ſchwarzen Senfs. Huile essentielle de moutarde noire.

3984. Dieſes ätheriſche Oel wird auf gewöhnliche Weiſe, nämlich durch Deſtillation der zuvor zur Entfernung des fetten Oeles gehörig ausgepreßten Samen von **Sinapis nigra** mit Waſſer gewonnen. Es verhält ſich aber mit dieſem Oele wie mit dem Bittermandelöl; man weiß, daß es ſich nicht mehr bilden könnte, wenn die Senfkuchen zuvor mit Alkohol behandelt würden. Man erhält es meiſtens gefärbt, allein durch Stehenlaſſen über geſchmolzenem Chlorcalcium und Rectiſication des abgegoßenem Oels bekommt man es farblos, vollkommen waſſerhell, während in der Retorte eine geringe Menge einer ſchwarzbraunen harzartigen Materie hinterbleibt. Das auf ſolche Weiſe gereinigte Oel bricht das Licht ſtark; der Lichtbrechungs-Coëfficient deſſelben iſt = 1,516; es hat ein ſpe-

ciſiſches Gewicht von 1,009 bis 1,010 bei 15° und den Siedepunkt bei 148° C. Das Senföl zeichnet ſich durch einen durchdringend ſcharfen Geſchmack und Geruch aus; die geringſte Menge ſeines Dampfes reizt die Augen ſtark zum Thränen; wird etwas davon auf die Haut gebracht, ſo bewirkt es Entzündung und Blaſen.

Das reine Senföl hat folgende Zuſammenſetzung:

C_{16}	600,00	48,37
H_{10}	62,39	5,03
Az_2	175,82	14,17
S_2	402,33	32,43
	1240,54	100,00.

Das ſpeciſiſche Gewicht ſeines Dampfes iſt 3,47; ein Atom des Senföls entſpricht demnach, wie das der meiſten flüchtigen organiſchen Verbindungen, vier Volumen Dampf.

Bleibt das waſſerhelle und entwäſſerte Oel längere Zeit, z. B. 2 bis 3 Jahre lang in einem gut verſchloſſenen Glaſe dem Tageslichte ausgeſetzt, ſo wird es nach und nach dunkler, faſt braungelb, und an den Wänden und auf dem Boden des Gefäßes ſcheidet ſich ein amorpher, orangegelber Körper ab, deſſen Beziehung zum Senföl noch näher ermittelt werden muß.

Das ätheriſche Senföl iſt in Waſſer ein wenig löslich; 2 Theile deſſelben erfordern zur Auflöſung 1000 Theile Waſſer. Von Alkohol und Aether wird es reichlich aufgelöſt und durch Waſſer wieder daraus präcipitirt. Es kann ſelbſt eine große Menge Schwefels und Phosphors auflöſen, welche ſich aber beim Erkalten als Kryſtalle wieder daraus abſcheiden. Chlor zerſetzt es unter Entwicklung von Salzſäure und Bildung eines kryſtalliſirbaren Körpers, der aber noch nicht näher ſtudirt worden iſt. In einer alkoholiſchen Auflöſung des Oeles bringt Queckſilberchlorid einen Niederſchlag hervor, der Chlor und Queckſilber nicht mehr im Verhältniß wie im Sublimat enthält. Mit Platinchlorid kann es eine kryſtalliſirbare Verbindung bilden, die ſich bei Gegenwart von Waſſer nach und nach unter Entwicklung von Kohlenſäure und Bildung eines dunkleren pulverigen Körpers zerlegt. Von Kalium wird es nicht unter Exploſion, ſondern langſam zerſetzt. Von Salpeterſäure wird es lebhaft unter Entwicklung ſalpetriger Dämpfe angegriffen.

Das erſte Produkt dieſer Reaction iſt ein ſchwefelgelber, poröſer, harzartiger Körper, der von Löwig Nitroſinapylharz genannt worden iſt und dadurch aus dem Senföl zu entſtehen ſcheint, daß ein Theil des Schwefels in Schwefelſäure verwandelt und durch einen äquivalenten Theil Sauerſtoffs erſetzt, gleichzeitig aber auch ein Aequivalent Waſſerſtoff zu Waſſer oxydirt und von einem Aequivalent ſalpetriger Säure ſubſtituirt wird. Das Nitroſinapylharz wird von Waſſer und Alkohol nicht, von Aether nur ſchwer gelöst. Kalilauge löst es auf, Säuren ſcheiden es wieder in gelben Flocken daraus ab. Bei fortgeſetzter Einwirkung der Salpeterſäure unter Mitwirkung der Wärme verſchwindet das Nitroſinapylharz, und man bekommt eine gelbe Flüſſigkeit, welche Schwefelſäure, Oxalſäure und eine dritte Säure enthält, die Löwig Nitroſinapylſäure genannt hat. Dieſe bildet mit Baryt ein gelbes, unkryſtalliſirbares, in Waſſer lösliches Salz und kann daher durch Sättigung der Flüſſigkeit mit kohlenſaurem Baryt von der Schwefelſäure und Kleeſäure getrennt werden. Durch Zerſetzung des Barytſalzes mittelſt Schwefelſäure wird daraus die Säure als eine ſtark ſauer reagirende, in Waſſer mit gelber Farbe lösliche, in Aether und Weingeiſt unlösliche, nicht kryſtalliſirbare, beim Erkalten der bis zur Oelconſistenz concentrirten Auflöſung zu einer gelben, wachsähnlichen, leicht ſchmelzbaren Maſſe erſtarrende Subſtanz iſolirt. In Kalilauge iſt ſie mit gelber Farbe löslich; überſchüſſiges Kali entwickelt daraus beim längeren Kochen Ammoniak. In der Auflöſung des Barytſalzes entſtehen durch ſalpeterſaures Silberoxyd und ſalpeterſaures Queckſilberoxydul gelbe Niederſchläge; Queckſilberchlorid und Eiſenoxydſalze bewirken aber darin keine Reaction. Durch Salpeterſäure wird dieſe Säure nach und nach ganz in Oxalſäure und Schwefelſäure verändert, weßhalb man bei ihrer Bereitung einen zu großen Ueberſchuß von Salpeterſäure vermeiden muß.

Auch vom Königswaſſer wird das ätheriſche Senföl lebhaft angegriffen; das letzte Produkt dieſer Reaction iſt ebenfalls Schwefelſäure.

3985. **Verhalten des Senföls zu Ammoniak. Thioſinammin.** Das Ammoniak übt auf das Senföl eine merkwürdige Einwirkung aus, indem es ſich damit ſowohl im

gasförmigen wie auch im flüſſigen Zuſtande zu einem kryſtalliſirbaren Körper vereiniget, der ſich wie eine organiſche Baſis verhält und den Namen Thioſinammin bekommen hat.

Um das Thioſinammin darzuſtellen, vermiſcht man Senföl mit dem drei- bis vierfachen Volumen ſtarken wäſſerigen Ammoniaks; der Geruch des Oeles verſchwindet nach und nach, und die Miſchung erſtarrt nach einiger Zeit zu einer Kryſtallmaſſe, die nach dem Abtropfen der von ihr eingeſchloſſenen Flüſſigkeit ſchon vollkommen rein und weiß iſt. Raſcher noch erhält man die Kryſtalle, wenn man in das Gemiſch Ammoniakgas bis zur vollkommenen Sättigung leitet. Die von den Kryſtallen abgegoſſene Mutterlauge liefert nach dem Verdampfen bis zur Verjagung des überſchüſſigen Ammoniaks, Kochen mit Thierkohle und Filtriren eine faſt waſſerhelle Flüſſigkeit, die ſich bis zum letzten Tropfen in Kryſtalle verwandeln läßt.

Das Thioſinammin kryſtalliſirt in weißen rhombiſchen Prismen, deren Geſtalt ganz mit der des ameiſenſauren Baryts übereinſtimmt. Im reinen Zuſtande iſt es geruchlos, ſchmeckt aber anhaltend und rein bitter. Es iſt viel leichter löslich in heißem Waſſer, als in kaltem, auch löst es ſich leicht in Alkohol und Aether; die Auflöſungen reagiren gegen Pflanzenfarben nicht merklich alkaliſch. Es ſchmilzt noch unter der Siedhitze des Waſſers zu einer farbloſen Flüſſigkeit, ohne dabei an Gewicht zu verlieren; es iſt jedoch nicht ohne Zerſetzung flüchtig. Mit Schwefelſäure, Salpeterſäure, Eſſigſäure und Oxalſäure geht es keine feſten Verbindungen ein; auch bei Behandlung mit Schwefelwaſſerſtoffgas erleidet es keine Gewichtsänderung, allein es verbindet ſich mit entwäſſertem ſalzſaurem Gas, welche Verbindung indeſſen nicht ſehr beſtändig iſt, indem ſie ſchon in Berührung mit feuchter Luft ſalzſaure Dämpfe ausſtoßt.

Das Thioſinammin beſteht aus:

C_{16}	600,00	41,27
H_{16}	100,00	6,88
Az_4	351,64	24,18
S_2	402,34	27,67
	1453,98	100,00.

Dieſer Körper entſteht alſo durch einfache Vereinigung der Elemente von gleichen Aequivalenten Senföl und Ammoniak:

$$C_{16}\ H_{10}\ Az_2\ S_2 + Az_2\ H_6 = C_{16}\ H_{16}\ Az_4\ S_2.$$

Thioſinammin und Platinchlorid. Platinchlorid bringt in einer mit Salzſäure verſetzten Löſung von Thioſinammin einen gelbrothen kryſtalliniſchen Niederſchlag hervor, der aber, je nach der Bereitungsweiſe, nicht immer gleich zuſammengeſetzt iſt. Von conſtanter Zuſammenſetzung erhält man ihn nur dann, wenn das Thioſinammin mit ſalzſaurem Gas geſättiget und die Auflöſung kalt mit Platinchlorid vermiſcht wird. Er ſchmilzt leicht unter Schwärzung; bei ſtärkeren Erhitzen bildet ſich Schwefelplatin, welches bei längerem Glühen unter Luftzutritt ſich in ſchweflige Säure und metalliſches Platin, das faſt ſilberweiß zurückbleibt, zerſetzt.

Die Formel dieſer Platinverbindung iſt:

$$C_{16}\ H_{16}\ Az_4\ S_2,\ Ch_2\ H_2 + Pt\ Ch_4.$$

Thioſinammin und Queckſilberchlorid. Durch Queckſilberchlorid entſteht in einer ſalzſauren Auflöſung von Thioſinammin ein weißer, käſiger, in Eſſigſäure löslicher Niederſchlag, der, um ihn rein darzuſtellen, nur mit wenig kaltem Waſſer ausgewaſchen werden darf, dann zwiſchen Filtrirpapier ſtark ausgepreßt und bei gelinder Wärme, oder beſſer im luftleeren Raum getrocknet werden muß. Die Zuſammenſetzung dieſer Verbindung wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$C_{16}\ H_{16}\ Az_4\ S_2 + 4\,Hg\ Ch_2.$$

Eine wäſſerige Auflöſung des Thioſinammins löst in der Wärme friſch gefälltes Chlorſilber in reichlicher Menge auf; beim Erkalten wird die Flüſſigkeit milchig, indem eine Verbindung des Thioſinammins mit Chlorſilber von weicher terpenthinartiger Beſchaffenheit präcipitirt wird.

Salpeterſaures Silberoxyd bringt in einer concentrirten Löſung von Thioſinammin einen weißen, voluminöſen, kryſtalliniſchen Niederſchlag hervor, der in lauwarmem Waſſer löslich iſt und von kochendem Waſſer unter Ausſcheidung von Schwefelſilber präcipitirt wird. Dieſer Niederſchlag iſt eine Verbindung von Thioſinammin mit ſalpeterſaurem Silberoxyd, deren Zuſammenſetzung ausgedrückt wird durch die Formel:

$C_{16}\ H_{16}\ Az_4\ S_2 + AgO,\ Az_2\ O_5$.

Verſetzt man eine neutrale Auflöſung von ſchwefelſaurem Kupferoxyd mit einer nicht zu verdünnten Löſung von Thioſinammin, ſo verſchwindet die blaue Farbe der erſteren, ohne daß Trübung eintritt; auf Zuſatz von Weingeiſt ſcheidet ſich dann eine hellblaue flockige Verbindung ab.

Eine Auflöſung von Eiſenchlorid verliert auf Zuſatz von einer hinreichenden Menge Thioſinammins nach und nach ihre gelbe Farbe und ihre ſaure Reaction; beim Erhitzen zum Sieden fällt ein flockiger Niederſchlag zu Boden.

Kocht man Thioſinammin längere Zeit mit Barytwaſſer, ſo bildet ſich ein Niederſchlag von kohlenſaurem Baryt, und in der Flüſſigkeit bleibt eine reichliche Menge von Schwefelbaryum gelöst. Es entweicht nur äußerſt wenig Ammoniak, und dieſes erſt, wenn die Flüſſigkeit durch Einkochen concentrirter wird. Durch Hineinleiten von Kohlenſäure in die erwärmte Flüſſigkeit läßt ſich aller Baryt entfernen, und beim Verdampfen des Filtrats erhält man einen äußerſt bitter ſchmeckenden Syrup, der kaum alkaliſche Reaction gegen Pflanzenfarben zeigt, ſonſt aber alle Eigenſchaften einer ſchwachen organiſchen Baſis beſitzt. Dieſer Körper iſt indeſſen noch nicht näher unterſucht worden.

Verhalten des Thioſinammins gegen Blei- und Queckſilberoxyd. Sinammin. Trockenes Bleioxyd und Queckſilberoxyd haben die Eigenſchaft, das Thioſinammin mit großer Leichtigkeit zu zerſetzen. Reibt man dieſe Oxyde mit Thioſinammin zuſammen, ſo wird die Maſſe unter Entwicklung von Wärme flüßig und ſchwarz. Zieht man die ſchwarze Maſſe mit Aether aus, ſo erhält man beim Verdampfen des Aethers eine ſyrupartige Flüſſigkeit, welche alle Eigenſchaften einer ſtarken Baſis hat. Der Rückſtand iſt Schwefelqueckſilber oder Schwefelblei, gemengt mit überſchüſſigem Oxyd und enthält außer dieſen nichts, wenn die angewandten Materialien ganz rein geweſen ſind.

Am leichteſten wird dieſer baſiſche Körper, welcher den Namen Sinammin bekommen hat, auf folgende Weiſe dargeſtellt: Man zerreibt feſtes Thioſinammin mit einem Brei von friſch gefälltem und gut ausgewaſchenem Bleioxydhydrat und

erwärmt die Maſſe im Waſſerbade ſo lange, bis eine mit mehr Waſſer angerührte und abfiltrirte Probe auf Zuſatz von Kali und friſchem Bleioxyd ſich nicht mehr ſchwärzt. Nach vollendeter Zerſetzung wird die Maſſe mit Waſſer, nachher mit Alkohol in der Wärme ausgezogen. Die letzten Antheile des Sinammins werden vom Schwefelblei hartnäckig zurückgehalten, weßhalb wiederholtes Auskochen nothwendig iſt. Man verdampft nun im Waſſerbade, wo ein farbloſer, dickflüſſiger Syrup zurückbleibt, in welchem ſich bei mehrmonatlichem Stehen deutliche, harte, glänzende Kryſtalle erzeugen. Dieſe nimmt man vorſichtig heraus und befreit ſie ſo gut als möglich durch gelindes Preſſen zwiſchen Fließpapier von der anhängenden ſyrupartigen, ſehr klebrigen Maſſe.

Die ſo erhaltenen Kryſtalle bilden vierſeitige Säulen des rhombiſchen Syſtems, und ſtellen das Hydrat des Sinammins dar. Läßt man ſie im leeren Raum über Schwefelſäure einige Zeit lang ſtehen, ſo verlieren ſie ihren Glanz; beim Erwärmen auf 100° ſchmelzen ſie und geben Waſſer ab; beim Erkalten erſtarrt die geſchmolzene Maſſe, und wird undurchſichtig, ſchwach kryſtalliniſch. An der Luft zieht ſie Waſſer an und verwandelt ſich wieder in das Hydrat. Das ſyrupartige Sinammin enthält weniger Waſſer als das kryſtalliſirte Hydrat und kann als ein Gemenge des letzteren mit der waſſerfreien Verbindung betrachtet werden.

Das bei 100° geſchmolzene und entwäſſerte Sinammin beſteht aus:

C_{16}	600,00	58,43
H_{12}	75,00	7,31
Az_4	351,64	34,26
	1026,64	100,00.

Das kryſtalliſirte Sinammin enthält 9,84 Proc. Waſſer und hat zur Formel:

$$C_{16}\ H_{12}\ Az_4 + H_2\ O.$$

Bei der Zerſetzung des Thioſinammins durch Blei- oder Queckſilberoxyd wird alſo daraus aller Schwefel mit einer äquivalenten Menge Waſſerſtoff ausgeſchieden; 1 Aeq. Thioſinammin bildet auf dieſe Weiſe mit 2 Aeq. Bleioxyd 1 Aeq. Sinammin, 2 Aeq. Schwefelblei und 2 Aeq. Waſſer:

21*

$C_{16}H_{16}Az_4S_2 + 2PbO = C_{16}H_{12}Az_4 + 2PbS + 2H_2O.$

In dem waſſerfrei abgeſchiedenen Sinammin bedingt nach längerer Zeit die Kryſtalliſationskraft die Aufnahme von 1 Aeq. Waſſer, wodurch das kryſtalliſirte Hydrat entſteht.

Das Sinammin iſt geruchlos, ſchmeckt aber, ähnlich dem Thioſinammin, ſtark und anhaltend bitter. Seine Auflöſung reagirt gegen Pflanzenfarben ſtark alkaliſch; ſie fällt Kupferoxydſalze, Eiſenoxydſalze, Queckſilberchlorid, Platinchlorid, ſalpeterſaures Bleioxyd und ſalpeterſaures Silberoxyd: der Niederſchlag mit letzterem Salz iſt weich, harzartig. Dieſer baſiſche Körper zerlegt ſogar Ammoniakſalze unter Austreibung des Ammoniaks; ſeine wäſſerige Auflöſung nimmt Chlorſilber auf, wie die des Thioſinammins, jedoch nicht in ſo reichlicher Menge als letztere. Das Sinammin wird ferner von Gerbeſäure, aber nicht von Schwefelcyankalium präcipitirt. Mit Oxalſäure geht es eine ſchwierig kryſtalliſirbare Verbindung ein; kohlenſaures Gas verbindet ſich nicht damit; auch die übrigen Sauerſtoffſäuren können damit keine feſten Salze bilden. Salzſaures Gas aber wird davon abſorbirt, ohne daß die Verbindung flüſſig würde; bei Anwendung gelinder Wärme tritt plötzlich eine heftige Reaction ein; es bilden ſich dichte weiße Nebel von Salmiak und ein neuer baſiſcher Körper, welche Zerſetzung auch beim Kochen der ſalzſauren Löſung des Sinammins erfolgt; durch Kali wird dann aus der erhitzten Löſung unter Ammoniakentwicklung der neue baſiſche Körper präcipitirt. Schwefelwaſſerſtoffgas wird vom kryſtalliſirten Sinammin auch abſorbirt; beim gelinden Erwärmen ſchmelzen dabei die Kryſtalle zu einer durchſichtigen leberbraunen Maſſe, die ſich bei fortgeſetztem Erwärmen unter dem Siedepunkt des Waſſers in Waſſer, Schwefelammonium und einen neuen ſchwefelhaltigen Körper zerſetzt, der nach dem Erkalten hellbraun, durchſichtig, geruchlos und wenig löslich in Waſſer oder Weingeiſt iſt. In der Löſung dieſes Körpers entſteht durch Bleiſalze in der Kälte kein Niederſchlag, ſondern nur eine hellrothe Färbung, beim Erhitzen zum Sieden aber wird daraus Schwefelblei präcipitirt.

Beim Erhitzen des Sinammins zwiſchen 160° und 200° wird daſſelbe in Ammoniak, welches entweicht, und in einen

neuen baſiſchen Körper, der mit dem beim Erwärmen des ſalzſauren Sinammins entſtehenden identiſch zu ſeyn ſcheint, zerſetzt. Dieſer zurückbleibende Körper iſt kaum gelblich gefärbt, harzartig, faſt unlöslich in Waſſer, löslich jedoch in Salzſäure. Die ſalzſaure Löſung wird durch Ammoniak milchig getrübt; beim Erwärmen ſetzt ſich das Ausgeſchiedene als harzartige Maſſe ab. Der getrocknete Niederſchlag iſt ſpröde, zerreiblich, ſchwerlöslich in Alkohol; die alkoholiſche Löſung trübt ſich auf Zuſatz von Waſſer; ſie reagirt ebenfalls, aber ſchwach alkaliſch. Platinchlorid erzeugt in der ſalzſauren Löſung einen gelben, Queckſilberchlorid einen weißen Niederſchlag. Dieſes Verhalten des reinen Sinammins und ſeiner Verbindungen mit Salzſäure und Schwefelwaſſerſtoff bei höherer Temperatur ſcheint dafür zu ſprechen, daß dieſer Körper eine Doppelbaſis, beſtehend aus Ammoniak und einem anderen baſiſchen Körper, $C_{16}\ H_6\ Az_2$, ſey.

Die Niederſchläge, welche in einer Auflöſung des Sinammins durch Queckſilberchlorid und Platinchlorid hervorgebracht werden, ſind Verbindungen dieſer Baſis mit Queckſilberchlorid und Platinchlorid. Die erſtere Verbindung wird am beſten dargeſtellt durch Fällung einer ſalzſauren Löſung des Sinammins mit einem Ueberſchuß einer wäſſerigen Sublimatlöſung. Da ſie ſich ohne Zerſetzung nicht vollkommen auswaſchen läßt, ſo muß man ſie, nachdem die erſten Waſchwaſſer durchgelaufen ſind, ſtark auspreſſen und im leeren Raume über Schwefelſäure trocknen. Ihre Formel iſt:

$$C_{16}\ H_{12}\ Az_4 + 2\,Hg\ Ch_2.$$

Das Sinammin-Platinchlorid ſcheidet ſich beim Vermiſchen einer durch Salzſäure ſchwach ſauer gemachten Auflöſung von Sinammin mit Platinchlorid allmählich als gelblichweißer, flokkiger Niederſchlag ab, welcher erſt bei 112 bis 118° vollkommen entwäſſert werden kann. Seine Formel iſt:

$$C_{16}\ H_{12}\ 2\,Az_4,\ Ch_2\ H_2 + 2Pt\ Ch_4.$$

Verhalten des Senföls zu Metalloxyden bei Gegenwart von Waſſer. Sinapolin. Trockene Metalloxyde oder in abſolutem Alkohol gelöste Metallſalze zerſetzen das Senföl, indem ſie dieſem Schwefel entziehen, nur ſchwierig und unvollkommen; bei Mitwirkung von Waſſer aber geht die zerſetzende Einwirkung mit großer Leichtigkeit vor ſich; das äthe-

riſche Oel verliert ſeinen ganzen Schwefelgehalt und gleichzeitig eine gewiſſe Menge Kohlenſtoff, die zu der des Schwefels genau im Verhältniß wie im Schwefelkohlenſtoff ſteht. An die Stelle dieſer Elemente tritt eine äquivalente Menge Waſſer, und es entſteht eine kryſtalliſirbare baſiſche Verbindung, das Sinapolin. Ein Theil des Metalloxydes verwandelt den ausgeſchiedenen Schwefel in Schwefelmetall und den Kohlenſtoff in Kohlenſäure, welche letztere ſich mit einem anderen Theil des Oxydes verbindet.

Um das Sinapolin darzuſtellen, digerirt man das Senföl mit friſch gefälltem und gut ausgewaſchenem Bleioxydhydrat ſo lange in Waſſerbade, als ein neuer Zuſatz des Oxydes ſich noch ſchwärzt, d. h. dem Oel Schwefel entzieht. Die rückſtändige Maſſe wird dann in der Siedhitze mit Waſſer behandelt, wodurch das entſtandene Sinapolin aufgelöst wird, während Schwefelblei, kohlenſaures Bleioxyd und das überſchüſſige Hydrat zurückbleiben. Aus dem heißen Filtrat kryſtalliſirt das Sinapolin ſogleich rein heraus. Die Bereitung dieſes Körpers gelingt auch ſehr gut, wenn man das Senföl mit viel Barytwaſſer zum Sieden erhitzt, nach dem Verſchwinden des Geruches in Waſſerbade zur Trockne verdampft und den Rückſtand mit Alkohol oder Aether auszieht.

Das Sinapolin bildet, wenn es aus der wäſſerigen Löſung kryſtalliſirt, fettig anzufühlende, glänzende, bei der Siedhitze des Waſſers ſchmelzende Blättchen. Nach dem Schmelzen erſtarrt es ſchnell wieder zu einer ſchön kryſtalliniſchen Maſſe. In kalter Kalilauge iſt das Sinapolin nicht auflöslich; beim Sieden damit ſchmilzt es ohne Ammoniakentwicklung zu öligen Tropfen, die ſich auf Zuſatz von Waſſer auflöſen, aber ſchon vor dem völligen Erkalten wieder abſcheiden und kryſtalliniſch erſtarren.

Die kochend geſättigte wäſſerige Löſung des Sinapolins reagirt gegen Pflanzenfarben deutlich alkaliſch; in concentrirter Schwefelſäure löst es ſich leicht und farblos auf, ebenſo in anderen Säuren; bei der Neutraliſation mit Ammoniak wird es wieder abgeſchieden.

Das Sinapolin beſteht aus:

C_{28}	1050,00	59,94
H_{24}	150,00	8,57
Az_4	351,64	20,08
O_2	200,00	11,41
	1751,64	100,00.

Dieſer Körper entſteht alſo aus 2 Aequivalenten Senföl unter Mitwirkung von 6 Aeq. Bleioxyd oder Baryt und 2 Aeq. Waſſer und gleichzeitiger Bildung von 4 Aeq. Schwefelblei und 2 Aeq. kohlenſaurem Bleioxyd, nach folgender Gleichung:

$$2(C_{16}\ H_{10}\ Az_2\ S_2) + 6\,PbO + 2\,H_2O =$$
$$C_{28}\ H_{24}\ Az_4\ O_2 + 4\,PbS + 2(PbO,\ C_2\ O_2).$$

Das Sinapolin abſorbirt ſalzſaures Gas und verwandelt ſich in eine dickflüßige Maſſe, die an der Luft ſalzſaure Dämpfe ausſtößt und durch Waſſer theilweiſe zerſetzt wird. Die Zuſammenſetzung des ſalzſauren Sinapolins wird ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{28}\ H_{24}\ Az_4\ O_2 + Ch_2\ H_2.$$

Das Sinapolin wird aus wäſſeriger Löſung, ähnlich den anderen aus Senföl entſtehenden Baſen, durch Platin- und Queckſilberchlorid präcipitirt.

Verhalten des Senföls zu Kalihydrat. Bei Behandlung des Senföls mit wäſſeriger Kalilauge findet eine ähnliche Zerſetzung ſtatt, wie durch Bleioxydhydrat oder Barytwaſſer; nur bemerkt man dabei, wenn ſich die Miſchung ſtark erwärmt, immer das Freiwerden von Ammoniak in Folge weiterer Zerſetzung. Durch Einwirkung einer alkoholiſchen Kalilöſung auf Senföl werden aber Produkte erhalten, welche von den vorhergehenden verſchieden ſind.

Gießt man Senföl tropfenweiſe in eine concentrirte Auflöſung von Kalihydrat in abſolutem Alkohol, ſo tritt eine ſo heftige Reaction ein, daß die Flüſſigkeit in ſtarkes Sieden geräth. Es entwickelt ſich hierbei kein permanentes Gas; es iſt kaum das Freiwerden von etwas Ammoniak zu beobachten, und an die Stelle des unerträglich ſcharfen Senfölgeruches tritt ein milder, lauchähnlicher Geruch. Nach beendigter Reaction ſcheidet ſich aus der Flüſſigkeit eine Verbindung von neutralem kohlenſaurem Kali mit 2 Atomen Waſſer als weißes kryſtalliniſches Pulver ab. Beim Vermiſchen der darüberſtehenden ſtark

alkaliſchen Flüſſigkeit mit vielem Waſſer wird ein ölartiger Körper ausgeſchieden, der ſich nach und nach am Boden des Gefäßes in großen, undurchſichtigen Tropfen anſammelt, die, wenn die Reaction zu heftig war, braun gefärbt ſind und einen flockigen Körper eingemengt enthalten. Man trennt dieſes Oel am einfachſten dadurch von der wäſſerigen Flüſſigkeit, daß man dieſe durch ein genäßtes Filter laufen läßt. Das auf dem Filter geſammelte Oel wird dann durch wiederholtes Waſchen mit Waſſer, Deſtillation mit einer geſättigten Kochſalzlöſung und mehrtägiges Stehen über geſchmolzenem Chlorcalcium gereiniget.

Es iſt in dieſem Zuſtande vollkommen durchſichtig, beinahe waſſerhell, hat ein ſpecifiſches Gewicht von 1,036 bei 14° C., einen milden lauchähnlichen Geruch und einen ſüßlich kühlenden, durchaus nicht brennenden oder dem des Senföls ähnlichen Geſchmack. Es löst ſich in geringer Menge in Waſſer und miſcht ſich in allen Verhältniſſen mit Alkohol und Aether. Sein Kochpunkt liegt zwiſchen 215° bis 218° C.; es läßt ſich indeſſen nicht ohne theilweiſe Zerſetzung deſtilliren, ſondern entwickelt dabei etwas Ammoniak und hinterläßt einen braunen, harzartigen Körper, der beim weiteren Erhitzen ſtark Ammoniak entwickelt und dem durch kochendes Waſſer eine nicht flüchtige, baſiſche, noch nicht näher unterſuchte Subſtanz entzogen werden kann. Selbſt bei der Deſtillation des Oeles mit Waſſer wird daraus, obwohl in weit geringerer Menge, Ammoniak frei. Das mit einer Kochſalzlöſung oder mit Waſſer deſtillirte und mit Chlorcalcium entwäſſerte Oel beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

C_{56}	2100,0	50,67
H_{50}	312,5	7,54
Az_6	527,4	12,72
S_4	804,6	19,41
O_4	400,0	9,66
	4144,5	100,00.

Wenn man zu dieſer Formel 1 Aeq. Ammoniak addirt und ſie dann halbirt, ſo erhält man:

$$C_{28}\ H_{28}\ Az_4\ S_2\ O_2,$$

welche Formel eine Verbindung des Sinapolins mit Schwefel-

waſſerſtoff (C_{28} H_{24} Az_4 O_2 + 2S H_2) ausdrückt. Die Zuſammenſetzung eines anderen, weiter unten beſchriebenen Produkts der Einwirkung des Kalihydrats auf das Senföl und das Freiwerden von Ammoniak, ſowohl während dieſer Einwirkung als auch bei der Deſtillation des ölartigen Körpers, laſſen vermuthen, daß urſprünglich ein nach letzterer Formel zuſammengeſetzter Körper entſtehe und daß aus dieſem in Folge einer ſecundären Wirkung des Alkalis oder der höheren Temperatur unter Ammoniakentwicklung ſich erſt das flüchtige Oel von obiger Zuſammenſetzung bilde.

Dieſes Oel ſteht in ſeinem Verhalten gegen Metallſalze dem Senföl ſehr nahe. Queckſilberchlorid und Platinchlorid werden davon gefällt, letzteres jedoch nur aus der nicht zu verdünnten weingeiſtigen Löſung; Blei- und Silberſalze werden erſt beim Erhitzen bis zum Sieden unter Bildung von Schwefelmetall davon zerlegt; beim Kochen mit Barytwaſſer entſteht Schwefelbaryum und eine nicht flüchtige Subſtanz, die ſich gegen Platin- und Queckſilberchlorid wie eine organiſche Salzbaſis verhält.

Die Flüſſigkeit, aus der ſich das eben beſchriebene Oel nach dem Zuſatz von Waſſer abgeſchieden hat, enthält neben einer geringen Menge deſſelben die Kaliumverbindung eines eigenthümlichen Körpers. Man kann dieſe Verbindung kryſtalliſirt erhalten, wenn man die urſprüngliche weingeiſtige Flüſſigkeit unter der Luftpumpe, oder die wäſſerige Auflöſung im Waſſerbade verdampft. Im erſteren Fall erſtarrt der Rückſtand nach einigen Tagen zu einer ſtrahlig kryſtalliniſchen Maſſe, welche das oben erwähnte Oel ſchwammartig aufgeſaugt enthält. Durch Aether läßt ſich dieſes Oel entfernen; bei Behandlung mit abſolutem Alkohol löst ſich die Kaliumverbindung neben überſchüſſigem Kalihydrat wieder auf, während kohlenſaures Kali zurückbleibt. Im zweiten Fall, beim Verdunſten der wäſſerigen Löſung, entſtehen nach und nach in dem beinahe ſyrupdicken Rückſtand glänzende Kryſtalle; dampft man zu weit ab, ſo ſcheidet ſich auf der alkaliſchen Flüſſigkeit ein dickes rothbraunes Oel ab, das ſich nicht mehr ohne Zerſetzung in Waſſer auflöſt, ſondern hierbei ein ſchwefelgelbes, harzartig zuſammenbackendes Pulver hinterläßt.

Neutraliſirt man die nicht mit viel Waſſer verdünnte Löſung der Kaliumverbindung mit Eſſigſäure, ſo trübt ſie ſich ſogleich gelblich, wie von ausgeſchiedenem Schwefel. Eſſigſaures Bleioxyd erzeugt dann einen anfangs ſchön citrongelben Niederſchlag, der aber ſchnell ins Orangerothe übergeht und endlich ſchwarz wird. Kupferſalze bringen darin anfangs einen zeiſiggelben Niederſchlag hervor, der aber noch ſchneller ſeine Farbe, zuerſt ins Braune, dann Schwarze umändert. Salpeterſaures Silberoxyd verhält ſich ganz analog, nur mit dem Unterſchiede, daß die Zerſetzung der neugebildeten Silberverbindung noch ſchneller von Statten geht. Man bemerkt hierbei, daß die anfangs, auch in der Wärme, geruchloſe oder doch nur nach dem ölartigen Körper riechende Flüſſigkeit ſogleich den unerträglichen Geruch des Senföls annimmt, der um ſo heftiger hervortritt, je weiter die Zerſetzung dieſer Niederſchläge voranſchreitet.

Von dieſen Metallverbindungen läßt ſich nur diejenige mit Blei ohne weitere Zerſetzung darſtellen, wenn man die alkaliſche Flüſſigkeit vor dem Neutraliſiren mit Eſſigſäure mit ſo viel, wenigſtens dem 150 bis 200 fachen Volumen Waſſer verdünnt, daß ſie ſich bei Zuſatz der Säure nicht mehr trübe, und hierauf, wenn auch die gehörige Menge Eſſigſäure zugeſetzt iſt, mit Bleizuckerlöſung vermiſcht. Die Bleiverbindung ſcheidet ſich dann als äußerſt fein vertheilter Niederſchlag ab, der, ähnlich dem Chlorſilber, beim Schütteln der Flüſſigkeit käſeartig wird. Der ſchön citronengelbe Niederſchlag wird ſchnell auf einem Filter geſammelt, mit kaltem Waſſer ausgewaſchen, gelinde gepreßt und im luftleeren Raume über Schwefelſäure möglichſt ſchnell getrocknet, wobei er meiſtens durch eine beginnende Zerſetzung und Entſtehung von etwas Schwefelblei gelblichgrau wird.

Dieſe Bleiverbindung iſt ſauerſtofffrei und beſteht aus:

C_{16}	600,0	20,33
H_{12}	75,0	2,54
Az_2	175,8	5,96
S_4	804,6	27,28
Pb	1294,5	43,89
	2949,9	100,00.

Dieſe Formel läßt ſich zerlegen in $C_{16}\ H_{10}\ Az_2\ S_2$, $S\ H_2 + Pb\ S$, nämlich in die des Senföls, Schwefelwaſſerſtoffs und Schwefelbleis, welche Stoffe aus obiger Verbindung als Zerſetzungsprodukte erhalten werden. So entwickelt die Bleiverbindung und auch die dieſer entſprechende Kaliumverbindung beim Uebergießen mit Schwefelſäure eine reichliche Menge Schwefelwaſſerſtoff, ohne daß aber hierbei der mindeſte Geruch nach Senföl wahrzunehmen wäre. Anderſeits zerſetzen ſich dieſe Verbindungen beim Erhitzen unter unerträglich heftigem Senfölgeruch; es bleibt ein Schwefelmetall zurück, bei der Bleiverbindung Schwefelblei gemengt mit Schwefel, bei der Kaliumverbindung eine leberbraune Maſſe, die mit Säuren Schwefelwaſſerſtoff entwickelt und Metallſalze ſchwärzt.

Die Zerſetzungsprodukte des ätheriſchen Senföls durch Kalihydrat in alkoholiſcher Löſung ſind alſo 1) Kohlenſäure; 2) ein ölartiger, ſchwefel- und ſauerſtoffhaltiger Körper; 3) die Kaliumverbindung eines eigenthümlichen, ſauerſtofffreien Stoffes.

3 Aeq.	"	Senföl	$C_{48}\ H_{30}\ Az_6\ S_6$
5	"	Waſſer	$H_{10}\ O_5$
1	"	Kali	$O\ K$
			$C_{48}\ H_{40}\ Az_6\ S_6\ O_6\ K$

ſcheinen zuerſt zu geben:

1 Aeq.		des ölartigen Körpers	$C_{28}\ H_{28}\ Az_4\ S_2\ O_2$
2	"	Kohlenſäure	$C_4\ O_4$
1	"	der Kaliumverbindung	$C_{16}\ H_{12}\ Az_2\ S_4\ K$
			$C_{48}\ H_{40}\ Az_6\ S_6\ O_6\ K.$

Der ölartige Körper verliert dann durch weitere Einwirkung des Alkalis und der Wärme einen Theil ſeines Stickſtoffs und Waſſerſtoffs als Ammoniak, und verwandelt ſich in das weiter oben beſchriebene Oel.

Die Zerſetzungsprodukte des Senföls durch feſtes Kalihydrat ſind die nämlichen, wie die durch eine alkoholiſche Kalilöſung erhaltenen; es entwickelt ſich bei dieſer Reaction weder Waſſerſtoffgas, noch bildet ſich Schwefelcyankalium. Die Zerſetzung des Senföls durch Kalihydrat unter den angegebenen Umſtänden ſcheint mit jener durch Bleioxydhydrat oder Barytwaſſer darin übereinzukommen, daß ein Theil des Oeles ebenfalls Kohlenſtoff und Schwefel in dem Verhältniß wie im Schwe-

felkohlenſtoff verliert und dafür eine äquivalente Menge Waſſers aufnimmt, um Sinapolin zu bilden. Der ausgetretene Kohlenſtoff wird auch hier zu Kohlenſäure oxydirt, welche ſich mit Kali verbindet, der ausgetretene Schwefel aber theils in Schwefelkalium, theils durch Waſſerzerſetzung in Schwefelwaſſerſtoff verwandelt, wovon ein Theil mit den Beſtandtheilen des Sinapolins zu dem ölartigen Körper, und der übrige Theil nebſt dem Schwefelkalium mit den Elementen von noch nicht zerſetztem Senföl zur Kaliumverbindung ſich vereiniget.

3986. **Meerrettigöl. Huile de raifort sauvage.** Aus der Wurzel des Meerrettigs (**Cochlearia Armoracia**) kann ein flüchtiges Oel gewonnen werden, wenn man ſie in kleine Stücke geſchnitten mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichts Waſſer, am beſten in einer großen gläſernen Retorte, der Deſtillation unterwirft. 100 Pfunde Meerrettig geben etwa 5 bis 7 Drachmen rohes Oel, welches durch nochmalige Deſtillation mit 4 Theilen Waſſer und Entwäſſern mit geſchmolzenem Chlorcalcium ganz rein erhalten werden kann.

Das ſo gewonnene Oel iſt ganz waſſerklar, höchſtens ſchwach gelb gefärbt; mit der Zeit wird die Farbe dunkler. Sein ſpecifiſches Gewicht beträgt 1,01. Der Geruch iſt durchdringend, zu Thränen reizend, von dem Geruch des Senföles nicht zu unterſcheiden. Ein Tropfen davon auf die Haut gebracht, verurſacht heftiges Brennen und zieht Blaſen wie Senföl. In der That hat Hubatka gefunden, daß das Meerrettigöl nicht nur dieſelbe Zuſammenſetzung, ſondern auch die nämlichen Eigenſchaften wie das flüchtige Senföl beſitzt, daß alſo beide Oele ein und derſelbe Körper ſind.

Der friſche Meerrettig hat außer dem Geruch nach dem ſcharfen Oel noch einen Rübengeruch; iſt das ſcharfe Oel davon abdeſtillirt, ſo bleibt der einfache Rübengeruch unverändert an die Wurzel gebunden zurück.

Nach Boutron und Fremy enthält der Meerrettig die nämlichen Subſtanzen wie der ſchwarze Senf, und man bekommt flüchtiges Meerrettigöl, wenn man eine Emulſion von weißem Senf auf die geruchloſe alkoholiſche Abkochung dieſer Wurzel wirken läßt.

Der Meerrettig iſt in ſeinem natürlichen Zuſtande völlig geruchlos, und wahrſcheinlich entſteht das ätheriſche Oel erſt, wenn man die Wurzel zerſchneidet oder zerreibt.

Flüchtiges Oel aus Alliaria officinalis. Die Wurzel des Knoblauchkrautes (Alliaria officinalis De Cand., Erysimum Alliaria L.) erinnert, beſonders im erſten Frühjahr, wenn die Blattvegetation noch nicht ſtark entwickelt iſt, durch Geruch und Geſchmack ſehr deutlich an die Wurzel des Meerrettigs. 25 Pfunde dieſer friſchen Wurzel geben bei der Deſtillation mit Waſſer beiläufig 4 Grammen eines flüchtigen Oeles, das ſeinem Geruch und ſeinen übrigen Eigenſchaften nach vom Senföl durchaus nicht unterſchieden werden kann, mit Ammoniak dieſelbe kryſtalliſirbare Verbindung wie dieſes bildet und nach Wertheim überhaupt mit dem flüchtigen Senföl identiſch iſt.

Die Blätter dieſer Pflanze aber zeichnen ſich durch einen ſtarken Knoblauchgeruch aus; es iſt zwar noch nicht gelungen, durch Deſtillation derſelben eine erkennbare Menge von Knoblauchöl zu gewinnen, allein das dabei erhaltene deſtillirte Waſſer beſitzt in noch höherem Grade als die Blätter den charakteriſtiſchen Geruch und Geſchmack des Knoblauchs.

Aetheriſches Löffelkrautöl. Huile volatile de cochléaria. Es wird durch Deſtillation des Löffelkrautes (Cochlearia officinalis) am beſten im Herbſte bereitet. Es iſt gelb, von flüchtigem, aber durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruche und ſcharfem Geſchmacke. Sein ſpecifiſches Gewicht iſt größer als das des Waſſers.

Dieſes flüchtige Oel iſt wahrſcheinlich auch identiſch mit dem Senföl. Es bildet nämlich mit Ammoniak eine kryſtalliſirbare Verbindung, deren Kryſtalle denen des Thioſinammins ſehr ähnlich ſind und welche durch Queckſilberoxyd unter Entziehung des Schwefels in Sinammin umgewandelt werden kann. Durch Einwirkung von Bleioxydhydrat auf dieſes Oel entſteht ebenfalls ein kryſtalliſirbarer, in Aether, Alkohol und Waſſer löslicher, dem Sinapolin ganz ähnlicher Körper.

Das Löffelkraut verliert bekanntlich beim Trocknen allen Geruch, und wird daher im getrockneten Zuſtande für unwirkſam gehalten. Man ſchrieb bisher dieſe Veränderung der Flüch-

tigkeit des ätheriſchen Oeles zu; jedoch verhält ſich die Sache anders. Wahrſcheinlich vertritt das Albumin dieſer Pflanze die Stelle des Myroſins im Senfſamen und erleidet beim Trocknen eine Veränderung. Deſtillirt man alſo trockenes Löffelkraut mit Waſſer, ſo erhält man ein fades, unſchmackhaftes Deſtillat; ſetzt man aber dem Waſſer vor der Deſtillation Myroſin aus weißem Senf zu, ſo bekommt man ein ölhaltiges Deſtillat wie von friſchem Löffelkraut.

Aetheriſches Knoblauchöl. Huile volatile d'ail.

3987. Um Knoblauchöl darzuſtellen, werden die ſorgfältig zerſtampften Zwiebeln von Allium sativum in einer geräumigen Blaſe mit Waſſer deſtillirt. Mit den erſten Antheilen des Waſſers geht auch die größte Menge des Oeles über. Ein Zentner Knoblauch liefert 3 bis 4 Unzen des rohen Oeles. Daſſelbe bildet eine dunkelbraungelbe, ölartige Flüſſigkeit, die in Waſſer unterſinkt und den widerlichen eigenthümlichen Geruch des Knoblauchs im höchſten Grade beſitzt. Sein Geſchmack iſt ſtark und ſcharf; wird es auf die Haut gebracht, ſo erregt es ſtarken Schmerz. Es brennt mit ſtark rußender Flamme und verbreitet dabei einen Geruch nach ſchwefliger Säure.

Das über dieſem Oele ſtehende Waſſer enthält eine nicht unbedeutende Menge davon in emulſionsartiger Auflöſung und kann für ſpätere Deſtillationen ſtatt des reinen Waſſers verwendet werden. Das davon getrennte rohe Oel läßt ſich ohne beſondere Vorſicht nicht für ſich deſtilliren, denn erhitzt man es bis zum Siedepunkt, der ungefähr bei 150° C. liegt, ſo tritt plötzlich eine raſche Erwärmung ein, begleitet von einer unaufhaltſamen Zerſetzung. Es entwickeln ſich Dämpfe von unerträglichem, erſtickendem Geruche, während eine klebrige, ſchwarzbraune Maſſe in der Retorte zurückbleibt. Bevor noch dieſe Zerſetzung eintritt, etwa bei 140°, wird ſie gleichſam angekündigt durch eine auffallende Farbenveränderung der Flüſſigkeit. Das vorher braungelbe Oel wird allmählich tief dunkelbraun gefärbt. Um die Deſtillation des urſprünglichen Produktes für ſich zu bewerkſtelligen, muß dieſelbe im Waſſerbade vorgenommen werden, wobei, ohne daß die Flüſſigkeit zum

Sieden kommt, reineres Oel ziemlich raſch übergeht. Man kann die Operation etwas beſchleunigen, wenn man ſtatt des Waſſerbades ein Bad von Kochſalzlöſung anwendet. Man erhält auf dieſe Weiſe nach einmaliger Rectification des rohen Oels für ſich bereits ein reineres Produkt, als man durch mehrmalige Rectification mit Waſſer erhalten würde.

Das auf ſolche Weiſe gereinigte Oel iſt zum Unterſchiede von dem rohen leichter als Waſſer und wird beim Sieden nicht zerſetzt. Es iſt blaßgelb gefärbt und beſitzt den unveränderten Geruch des urſprünglichen Oels, aber nicht ſo widrig als das letztere. Nur die letzten Antheile ſind tiefer gelb gefärbt, auch gehen ſie langſamer über als die früheren und ſind ſchwerer als Waſſer. Hat man die Deſtillation ſo lange fortgeſetzt, bis nichts mehr übergeht, ſo bleibt in der Retorte eine dunkelbraune, ſchwerflüſſige Maſſe von ſehr widrigem Geruche zurück. Die ganze Menge des rectificirten Oeles beträgt etwa $\frac{2}{3}$ des rohen Produktes.

Das rectificirte Knoblauchöl iſt in Waſſer ſchwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es nicht verändert. Rauchende Salpeterſäure bewirkt eine ſtürmiſche Zerſetzung; nach vollendeter Reaction enthält die Flüſſigkeit Schwefelſäure und Oxalſäure; beim Verdünnen derſelben mit Waſſer ſcheiden ſich gelblichweiße Flokken ab. Concentrirte Schwefelſäure löst das rectificirte Knoblauchöl mit purpurrother Farbe auf; beim Verdünnen der Auflöſung mit Waſſer wird, allem Anſchein nach, unverändertes Oel wieder abgeſchieden. Entwäſſertes Chlorwaſſerſtoffgas wird von waſſerfreiem Oel in großer Menge abſorbirt; es entſteht eine tief indigblaue Flüſſigkeit, die aber durch längeres Stehen an der Luft allmählig, und durch gelindes Erwärmen oder Verdünnen mit Waſſer augenblicklich faſt vollſtändig entfärbt wird. Die Auflöſungen von Salzen der meiſten Metalloxyde bewirken keine Veränderung des Oeles, aber mit den Löſungen mehrerer edlen Metalle entſtehen eigenthümliche Reactionen, die wir weiter unten beſchreiben wollen. Beim Erhitzen des rectificirten Knoblauchöles mit Aetzkali entwickelt ſich kein Ammoniak, was beweist, daß daſſelbe ſtickſtofffrei iſt.

Das rectificirte Knoblauchöl iſt zwar zur Darſtellung der

meiſten Präparate hinlänglich rein, allein noch nicht rein genug zur Ausmittlung ſeiner Zuſammenſetzung, indem es bei der Analyſe ſehr veränderliche Reſultate giebt. Zu dieſem Zwecke muß es, nachdem es mit Chlorcalcium vollſtändig entwäſſert worden, mit Kalium behandelt werden, welches ihm etwas Schwefel entzieht und einen darin vorhandenen ſauerſtoffhaltigen Körper unter ſchwacher Gasentwicklung zerſtört. Deſtillirt man nach beendigter Reaction die Flüſſigkeit raſch vom gebildeten Bodenſatz ab, ſo erhält man ein waſſerhelles, das Licht ſtark brechendes Oel, welches unter dem Druck ſeiner eigenen Dämpfe ohne Zerſetzung im Sieden erhalten werden kann und ſonſt alle Eigenſchaften des rectificirten Knoblauchöles beſitzt. Das ſo gereinigte Oel hat folgende conſtante Zuſammenſetzung:

C_{12}	455,07	63,33
H_{10}	62,40	8,68
S	201,16	27,99
	718,63	100,00.

In dieſer Verbindung läßt ſich der Schwefel durch ein Aequivalent Sauerſtoff oder Chlor erſetzen; ferner kann das reine Knoblauchöl mit Schwefelmetallen verbunden werden, und dieſe Verbindungen bieten den Charakter von Schwefelſalzen dar, analog den entſprechenden Verbindungen des Schwefeläthyls. Daraus geht hervor, daß dem im Knoblauchöl vorhandenen Kohlenwaſſerſtoff, C_{12} H_{10}, alle weſentlichen Merkmale eines organiſchen Radikals, welches wir Allyl nennen wollen, zukommen. Für das reine Knoblauchöl ergiebt ſich dann der ſyſtematiſche Name Schwefelallyl oder Allylſulfür. Im rectificirten Knoblauchöl iſt das Allylſulfür mit einem höheren Sulfid und mit Allyloxyd gemengt. Jenes wird durch Kalium unter Entziehung eines Antheils Schwefels und Bildung von Schwefelkalium ebenfalls zu Allylſulfür reducirt, während das Allyloxyd vom Kalium unter ſchwacher Entwicklung von Waſſerſtoffgas in einen in Waſſer unlöslichen und in Aether ſchwerlöslichen Körper verwandelt wird.

Verhalten des Knoblauchöles zu Platinchlorid. Durch die Reaction von Platinchlorid auf Knoblauchöl entſteht ein gelber, dem Platinſalmiak ähnlicher Niederſchlag einer eigen-

thümlichen Verbindung, die man am beſten erhält, wenn man eine alkoholiſche Löſung des Oeles mit einer alkoholiſchen Platinchloridlöſung in Ueberſchuß vermiſcht und zur Beſchleunigung der Bildung des Niederſchlages ſo viel Waſſer hinzuſetzt, bis ſich eine ſtarke Trübung zeigt. Der nach einiger Zeit reichlich gebildete Niederſchlag wird auf einem Filter geſammelt, erſt mit Alkohol, dann mit Waſſer gewaſchen und bei 100° getrocknet. Dieſe Verbindung iſt in Waſſer faſt ganz unlöslich, in Alkohol und Aether, nachdem ſie ſich einmal abgeſchieden hat, ſchwer löslich. Aus der alkoholiſchen Löſung wird ſie durch Verdünnen mit Waſſer faſt vollſtändig präcipitirt. Erhitzt man ſie allmählig bedeutend über 100°, ſo zerſetzt ſie ſich und hinterläßt Schwefelplatin in ſo poröſem Zuſtande, daß es bei ſtärkerer Erhitzung von ſelbſt verglimmt und ſich in reines Platin verwandelt. Von rauchender Salpeterſäure wird ſie raſch zerſetzt und vollſtändig aufgelöſt; in der Auflöſung iſt das Platin zum Theil als ſchwefelſaures Oxyd, zum Theil als Chlorid enthalten. Salzſäure, die Löſungen der Alkalien und Schwefelwaſſerſtoff haben keine Wirkung darauf, wohl aber Schwefelwaſſerſtoffammoniak.

Die Zuſammenſetzung dieſer Verbindung kann ausgedrückt werden durch die Formel:

$$(Pt\ Ch_4,\ C_{12}\ H_{10}\ Ch_2) + 3\ (Pt\ S_2,\ C_{12}\ H_{10}\ S),$$

in welcher 3 Atome Platinſulfid-Schwefelallyl mit 1 At. einer entſprechenden Chlorverbindung verbunden gedacht werden. Folgendes Schema, worin wir das Radikal Allyl durch die Anfangsbuchſtaben All bezeichnen wollen, verſinnlichet die Entſtehung dieſer Verbindung:

$$\begin{array}{l} Pt_9\ Ch_{36},\ All_9\ S_9 \\ -\ Pt_4\ Ch_6,\ All_4\ S_9 \\ \hline Pt_5\ Ch_{30},\ All_5 = 5\ (Pt\ Ch_4) + 5\ (All\ Ch_2). \end{array}$$

Zieht man nämlich von den Elementen von 9 Aeq. Platinchlorid und 9 Aeq. Schwefelallyl, die miteinander in Wechſelwirkung getreten ſind, die Elemente von 1 Aeq. obiger Verbindung ab, ſo bleiben die Elemente von 5 Aeq. Platinchlorid und 5 Aeq. Chlorallyl übrig. Dieſe ſind in der Auflöſung zur Doppelverbindung vereiniget enthalten.

Durch Behandlung obiger Verbindung mit Schwefelwaſſerſtoffammoniak wird ſie unter gleichzeitiger Entſtehung von Salmiak ganz in Platinſulfid-Schwefelallyl ($Pt\ S_2$, $C_{12}\ H_{10}\ S$) verwandelt. Dieſes iſt ein licht kermesbraunes, in Waſſer, Alkohol und Aether ganz unlösliches Pulver, wovon 6 Atome beim Erhitzen auf 100° 1 At. Schwefelallyl und beim weiteren Erhitzen zwiſchen 150° und 160° noch ein zweites Atom desſelben verlieren, ſo daß dann eine Verbindung von 2 At. Schwefelallyl mit 3 At. Platinſulfid zurückbleibt.

Verhalten des Knoblauchöls zu Queckſilberchlorid. Beim Vermiſchen concentrirter alkoholiſcher Löſungen von Knoblauchöl und Sublimat entſteht ein reichlicher weißer, beim Verdünnen mit Waſſer allmählig noch ſich vermehrender Niederſchlag. Dieſer iſt ein Gemenge von zwei verſchiedenen Verbindungen, wovon die eine in einer größeren Menge kochenden ſtarken Weingeiſtes gelöst werden kann, während die andere, deren Menge bei weitem überwiegend iſt, ungelöst zurückbleibt. Die in Weingeiſt gelöste Subſtanz wird aus der Auflöſung durch Verdünnen mit ſehr vielem Waſſer nach einiger Zeit faſt vollſtändig präcipitirt. Sie ſtellt nach dem Waſchen und Trocknen ein ziemlich ſchweres, vollkommen weißes Pulver dar, das im directen Sonnenlichte an der Oberfläche geſchwärzt wird, in Alkohol und Aether ziemlich ſchwer löslich, in Waſſer ganz unlöslich iſt und in der Hitze unter Schwärzung, Entwicklung lauchartig ſtinkender Dämpfe und dem Geruche nach ſchwefliger Säure zerſtört wird, wobei ſich Queckſilberchlorür und metalliſches Queckſilber ſublimiren.

Der Zuſammenſetzung dieſer Verbindung entſpricht die Formel: $(2\ Hg\ Ch_2 + C_{12}\ H_{10}\ Ch_2) + (2\ Hg\ S + C_{12}\ H_{10}\ S)$, d. h. ſie kann betrachtet werden als eine der Platinverbindung ähnliche Doppelverbindung von Queckſilberchlorid-Chlorallyl mit Queckſilberſulfid-Schwefelallyl.

Zur Entſtehung dieſer Verbindung muß man ſich 5 Atome Queckſilberchlorid und 3 Atome Schwefelallyl miteinander in Wechſelwirkung getreten denken; zieht man nun von den Elementen dieſer die Elemente von 1 Aeq. der neuen Verbindung ab, ſo bleiben als Reſt die Elemente von 1 At. Queckſilberchlorid und 1 At. Chlorallyl:

$$\begin{array}{l} Hg_5\ Ch_{10}\ All_8\ S_8 \\ -\ Hg_4\ Ch_6\ All_2\ S_3 \\ \hline Hg\ \ Ch_4\ All = Hg\ Ch_2,\ All\ Ch_2. \end{array}$$

Durch concentrirte Kalilauge wird aus obiger Verbindung gelbes Queckſilberoxyd ausgeſchieden. Nimmt man dieſes durch verdünnte Salpeterſäure hinweg, ſo bleibt ein vollkommen weißer Körper zurück, der höchſt wahrſcheinlich nichts anderes als das hierbei iſolirte Schwefelſalz $2\ Hg\ S + C_{12}\ H_{10}\ S$ iſt.

Das in Weingeiſt unauflösliche Produkt der Reaction des Queckſilberchlorids auf Knoblauchöl enthält ebenfalls Allyl, Queckſilber, Chlor und Schwefel, aber weit mehr Queckſilber und viel weniger Allyl als die in Weingeiſt lösliche Verbindung; eine nähere Unterſuchung jenes Produktes iſt aber noch nicht angeſtellt worden.

Verhalten des Knoblauchöles zu ſalpeterſaurem Palladiumoxydul. Salpeterſaures Palladiumoxydul bewirkt mit Knoblauchöl, wenn man dieſes nach und nach zu einem Ueberſchuß der wäſſerigen Löſung jenes Salzes bringt, einen lockeren, licht kermesbraunen Niederſchlag, bei deſſen Bildung man alkoholiſche Auflöſungen vermeiden muß, weil er ſonſt mit reducirtem Palladium verunreiniget würde. Gewaſchen und getrocknet iſt er ein geruch- und geſchmackloſes Pulver, das in Waſſer, Alkohol und Aether unlöslich iſt, beim Erhitzen einen Geruch nach Knoblauchöl entwickelt und dann unter Entweichung ſchwefliger Säure mit Zurücklaſſung von metalliſchem Palladium verglimmt.

Dieſer Körper beſitzt folgende Formel:

$$2\ C_{12}\ H_{10}\ S + 3\ Pd\ S,$$

wodurch eine Verbindung von 2 Atomen Schwefelallyl mit 3 Atomen Schwefelpalladium ausgedrückt wird.

Die Entſtehung derſelben wird durch nachſtehendes Schema verſinnlichet:

$$\begin{array}{l} All_5\ S_5\ Pd_3\ Az_6\ O_{18} \\ -\ All_2\ S_5\ Pd_3 \\ \hline All_3\ \ \ \ Az_6\ O_{18} = 3\ All\ O + 3\ Az_2\ O_5. \end{array}$$

Nach Abzug der Elemente von 1 Atom dieſer Verbindung von den Elementen von 5 At. Schwefelallyl und 3 At. ſalpeterſaurem Palladiumoxydul, die mit einander in Wechſelwirkung

getreten ſind, bleiben nämlich die Elemente von 3 At. Salpeterſäure und 3 At. Allyloxyd übrig, welche mit überſchüſſigem ſalpeterſaurem Palladiumoxydul zu einer Doppelverbindung vereiniget in der Auflöſung zu ſeyn ſcheinen.

Verhalten des Knoblauchöles zu ſalpeterſaurem Silberoxyd. Verſetzt man einen Ueberſchuß einer concentrirten alkoholiſchen Auflöſung von ſalpeterſaurem Silberoxyd mit rectificirtem Knoblauchöl, ſo entſteht nach und nach ein ſchwarzer Niederſchlag von Schwefelſilber und gleichzeitig ſcheidet ſich aus der ſtark ſauer reagirenden Flüſſigkeit ein kryſtalliſirter Körper in beträchtlicher Menge aus, der vom Schwefelſilber durch Kochen der ganzen Maſſe und raſches Filtriren getrennt werden kann. Beim Erkalten der heiß filtrirten Flüſſigkeit ſchießen flache, ſtark glänzende Prismen mit fächerartiger Gruppirung in reichlicher Menge an. Dieſe ſtellen, nachdem ſie zuerſt mit Weingeiſt und dann mit etwas Waſſer gewaſchen und durch Preſſen zwiſchen Filtrirpapier getrocknet worden, ein weißes, glänzendes Pulver dar, das am Lichte und beim Erwärmen ziemlich raſch geſchwärzt wird, ohne jedoch eine merkliche Zerſetzung zu erleiden. In Alkohol und Aether iſt dieſe Verbindung in der Kälte ſchwer und in der Wärme leichter löslich; von warmem Waſſer wird ſie leicht gelöst. Beim Erhitzen brennt ſie unter leichten Explosionen raſch ab, wobei metalliſches Silber zurückbleibt. Durch Salzſäure wird ſie unter Ausſcheidung von Chlorſilber und Entwicklung eines eigenthümlichen Geruches zerſetzt. Schwefelwaſſerſtoff präcipitirt daraus Schwefelſilber. Rauchende Salpeterſäure zerſetzt ſie ebenfalls ſehr leicht.

Die Zuſammenſetzung dieſer Verbindung wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$Ag\,O + C_{12}\,H_{10}\,O + Az_2\,O_5.$$

Sie enthält alſo 1 Atom Silberoxyd, 1 At. Allyloxyd und 1 At. Salpeterſäure, und ihre Bildung findet bei der gegenſeitigen Einwirknng von 1 At. Schwefelallyl und 1 At. ſalpeterſaurem Silberoxyd unter gleichzeitiger Ausſcheidung von 1 At. Schwefelſilber und Freiwerden von 1 At. Salpeterſäure ſtatt, wie folgende Gleichung zeigt:

$C_{12} H_{10} S + 2 AgO, Az_2 O_5 = (AgO + C_{12} H_{10} O + Az_2 O_5) + Ag S + Az_2 O_5$.

Aus dieſer Silberverbindung kann das Allyloxyd iſolirt werden, wenn man ſie mit Ammoniak, worin ſie ſich in ſehr großer Menge auflöst, behandelt. Es entſteht hierbei ſalpeterſaures Silberoxyd-Ammoniak, und auf der Oberfläche der Flüſſigkeit ſammelt ſich das ausgeſchiedene Allyloxyd als ein vollkommen waſſerhelles Oel von eigenthümlich widerlichem Geruche, der von dem des Knoblauchöles verſchieden iſt, an. Durch eine alkoholiſche Auflöſung von ſalpeterſaurem Silberoxyd wird es augenblicklich wieder in Kryſtalle von ſalpeterſaurem Silberoxyd-Allyloxyd verwandelt. Es gelingt nicht ſelten, aus dem rohen Knoblauchöl beim Vermiſchen mit ſalpeterſaurem Silberoxyd, anfangs ſalpeterſaures Silberoxyd-Allyloxyd ohne gleichzeitige Ausſcheidung von Schwefelſilber zu präcipitiren, was beweist, daß dieſes Oel neben Schwefelallyl auch Allyloxyd enthält.

Verſetzt man eine Auflöſung von ſalpeterſaurem Silberoxyd in Ammoniak mit Schwefelallyl, ſo findet nach kurzer Zeit die Ausſcheidung von Schwefelſilber auf der einen und von Allyloxyd auf der andern Seite ſtatt. Zuvor aber präcipitirt ſich eine ſehr loſe Verbindung von Schwefelallyl mit Schwefelſilber als weißer Niederſchlag, der ſich ſchnell zerſetzt, bald gelb, dann braun und zuletzt völlig ſchwarz wird.

Goldchlorid verhält ſich auf ähnliche Weiſe zum Knoblauchöl wie Platinchlorid. Es bildet damit einen ſchönen gelben Niederſchlag, der aber bald harzartig zuſammenbackt und ſich an der Oberfläche mit reducirtem Golde bedeckt. Einen ganz ähnlichen feuriggelben Niederſchlag bringt Palladiumchlorür hervor.

Ein dem Knoblauchöle analoges, ebenfalls ſchwefelhaltiges Oel wird durch Deſtillation des ausgepreßten Saftes der Zwiebeln (Allium Cepa) erhalten. Dieſes Oel iſt farblos.

VI. Kapitel.

Cadets rauchende Flüſſigkeit und daraus entſtehende Produkte, oder Kakodylreihe.

Cadet, Crells chem. Journ. III, 179. — Thenard, Gehl. n. Journ. d. Chem. IV, 292. — Bunſen, Pogg. Annal. XL, 219; XLII, 145. Annal. d. Pharm. XXXI, 175. Annal. d. Ch. u. Pharm. XXXVII, 1; XLII, 14; XLVI, 1. — Dumas, Annal. d. Pharm. XXVII, 148.

Indem wir die Geſchichte der ätheriſchen Oele beendigen, wollen wir das Reſultat von Bunſens wichtigen Unterſuchungen der Cadet'ſchen rauchenden Flüſſigkeit und der daraus entſtehenden Produkte mittheilen. Dieſe Produkte ſind wegen der Deutlichkeit ihrer Conſtitution merkwürdig und bilden Glieder einer ebenſo neuen als ausgedehnten Reihe. Die einfachen Beziehungen, welche zwiſchen dieſen verſchiedenen Gliedern beſtehen, ſollen hier nur als der reine und einfache Ausdruck von Thatſachen betrachtet werden; allein es läßt ſich auch zwiſchen dieſen Verbindungen und den unorganiſchen Körpern eine ſo auffallende Analogie nachweiſen, daß man die Rolle, die ſie bei Erörterung der Theorieen in Beziehung auf organiſche Chemie zu ſpielen beſtimmt ſind, nicht verkennen kann.

In der uns beſchäftigenden Reihe findet ſich ein unveränderliches Glied, deſſen Zuſammenſetzung ausgedrückt wird durch die Formel:

$$C_8\ H_{12}\ As_2.$$

Die Elemente, welche dieſe Verbindung bilden, ſind durch eine große Verwandtſchaft miteinander vereiniget und bleiben bei den meiſten Reactionen, welche die neue Reihe characteriſiren, mit einander verbunden; ſie bilden durch ihre Vereini-

gung einen von jenen, durch ihre Beſtändigkeit ausgezeichneten Körpern, die wir organiſche Radikale nennen. Die mächtige Verwandtſchaft, womit dieſes Radikal begabt iſt, die Leichtigkeit, womit es in allen Verbindungen von der einen zur anderen übergeführt werden kann, die vielfachen Aehnlichkeiten, welche in ſeinen Verbindungen mit den nicht metalliſchen Körpern herrſchen, die elektrochemiſche Rolle ſeiner Verbindungen; alles dieſes zeigt uns hier zwiſchen den Geſetzen der organiſchen Chemie und jenen der Mineralchemie eine Uebereinſtimmung, welche auf die allgemeinen Anſichten in der Wiſſenſchaft nicht ohne Einfluß ſeyn werden.

Man wird von der Rolle, welche Bunſen dem Kakodyl zueignet, leicht eine Vorſtellung bekommen, wenn man folgende Tabelle, worauf die Formeln ſeiner hauptſächlichen Verbindungen zuſammengeſtellt ſind, betrachtet. Das Kakodyl zeigt ſich hier als ein den Metallen analoger und in mehrfacher Beziehung beſonders mit dem Kalium vergleichbarer Körper, wenn man nur ſein Beſtreben, ſich mit Sauerſtoff zu verbinden, betrachtet.

In anderer Beziehung nähert ſich hingegen das Kakodyl den ſäurebildenden Metallen.

Kakodyl . . .	Kd	$= C_8\ H_{12}\ As_2$
Kakodyloxyd .	$Kd\ O$	$= C_8\ H_{12}\ As_2\ O$
Kakodylſäure .	$Kd\ O_3,\ H_2O$	$= C_8\ H_{12}\ As_2\ O_3,\ H_2O$
Kakodylſulfür .	$Kd\ S$	$= C_8\ H_{12}\ As_2\ S$
Kakodylſelenür .	$Kd\ Se$	$= C_8\ H_{12}\ As_2\ Se$
Kakodylcyanür	$Kd\ Cy_2$	$= C_8\ H_{12}\ As_2,\ C_4\ Az_2$
Kakodylchlorür	$Kd\ Cb_2$	$= C_8\ H_{12}\ As_2\ Cb_2$
Kakodylbromür	$Kd\ Br_2$	$= C_8\ H_{12}\ As_2\ Br_2$
Kakodyljodür .	$Kd\ J_2$	$= C_8\ H_{12}\ As_2\ J_2$
Kakodylfluorür	$Kd\ Fl_2$	$= C_8\ H_{12}\ As_2\ Fl_2$
Kakodyloxychlorür	$Kd\ O + 3\ Kd\ Cb_2$	
Kakodyloxybromür	$Kd\ O + 3\ Kd\ Br_2$	
Chlorkakodyl-Kupfer	$Kd\ Cb_2 + Cu\,2\,Cb_2$	
Kakodyloxyd-Queckſilberchlorid . . .	$KdO + 2\ Hg\ Cb_2$	
Kakodyloxyd-Queckſilberbromid . . .	$KdO + 2\ Hg\ Br_2$	
Salpeterſaures Silberoxyd-Kakodyloxyd	$3\ KdO,\ AgO + Az_2\ O_5$	

Alle Verſuche Bunſens, deren völlige Genauigkeit wir anzuerkennen geneigt ſind, ſtellen alſo das Kakodyl unter die zuſammengeſetzten Körper, welche, wie das Cyanogen, Ammonium, Benzoyl, der ſalpetrigſaure Dampf, das Stickſtoffoxyd, ꝛc. die Rolle eines einfachen Körpers ſpielen. Wir wollen übrigens weiter unten eine allgemeine Theorie dieſer Verbindungen zu geben verſuchen.

Kakodyl.

3988 Die Cadet'ſche Flüſſigkeit enthält ohne Zweifel Kakodyl mit Kakodyloxyd gemengt. Nach einer von mir gemachten Analyſe iſt es ſogar wahrſcheinlich, daß ſie bisweilen aus beinahe reinem Kakodyl beſtehe. Es iſt indeſſen beſſer, dieſen Körper aus irgend einer beſtimmten Verbindung darzuſtellen.

Mehrere Kakodylverbindungen werden durch Metalle, welche das Radikal in Freiheit ſetzen, reducirt; man braucht nur einige Tropfen Schwefelkakodyls bei 200 oder 300° in einer gekrümmten Glocke über Queckſilber zu erhitzen, um ſich von dieſer Zerſetzung zu überzeugen; das Metall überzieht ſich mit einer Schichte von Schwefelqueckſilber, ohne daß ſich ein Gas entwickelt; die in der Glocke zurückbleibende und an der Luft ſtark rauchende Subſtanz iſt ein Gemenge von Kakodyl mit unzerſetztem Sulfür. Dieſe Reaction kann indeſſen nicht mit Vortheil zur Darſtellung des Kakodyls benützt werden, weil das Queckſilber erſt bei einer Temperatur auf das Schwefelkakodyl einwirkt, bei welcher das Radikal ſelbſt zerſetzt zu werden anfängt. Das Bromkakodyl verhält ſich auf ähnliche Weiſe.

Die Abſcheidung gelingt hingegen ſehr gut, und die Reaction geht auf vollſtändige Weiſe vor ſich, wenn man Chlorkakodyl mit Metallen zuſammenbringt, welche das Waſſer zu zerſetzen fähig ſind, wie mit Zink, Eiſen, Zinn.

Das Kakodyl iſt eine farbloſe, durchſichtige, dünne, ſtark lichtbrechende Flüſſigkeit, welche dem Kakodyloxyd im Aeußern ſehr ähnlich iſt. Es riecht wie dieſes und beſitzt in noch höherem Grade das Vermögen, ſich freiwillig zu entzünden. Läßt man einige Luftblaſen dazutreten, ſo ſtößt es Nebel aus und verwandelt ſich unter Aufnahme von Sauerſtoff theils in Ka-

kodyloryd, theils in Kakodylſäure, je nach dem relativen Verhältniſſe der Luft und des Radikals. Sein Kochpunkt liegt in der Nähe von 170° C. Bei —6° wird es feſt und kryſtalliſirt in vierſeitigen Prismen mit einer gegen die Seitenflächen gerichteten Flächenzone.

Das reine Kakodyl verwandelt ſich zuletzt vollſtändig in eine eisähnliche Maſſe; im Sauerſtoff verbrennt es mit blaßblauer Flamme zu Waſſer, Kohlenſäure und arſeniger Säure. Iſt die zutretende Luftmenge zur Verbrennung unzureichend, ſo ſetzt ſich Erytrarſin und eine ſchwaze Lage ſtinkenden Arſeniks ab. In Chlorgas verbrennt das Kakodyl mit heller Flamme unter Abſatz von Kohle. Mit Salzſäure und metalliſchem Zinn giebt es unter anderen Produkten Erytrarſin, welches auch durch phosphorige Säure, Zinnchlorür und andere Reductionsmittel entſteht. Rauchende Schwefelſäure löst es auf, ohne ſich zu ſchwärzen; es entwickelt ſich ſchon in der Kälte eine große Menge ſchwefliger Säure; bei der Deſtillation geht ein angenehm ätheriſch riechender Stoff über, der ſchweres Weinöl (ſchwefelſaures Aetherol) zu ſeyn ſcheint.

Wird Kakodyl mit waſſerfreiem Chlorzink deſtillirt, ſo zerfällt es in mehrere Produkte mit verſchiedenem Kochpunkt.

Es ſind die zwiſchen 90 und 100°, dann die zwiſchen 100 und 170° und jene zwiſchen 170 und 200° kochenden Produkte beſonders unterſucht worden, allein es iſt nicht gelungen, daraus ein Produkt von beſtimmter Zuſammenſetzung zu erhalten; es vermindern ſich hierbei der Kohlenſtoff und Waſſerſtoff, während der Arſenik zunimmt; es ſind dieß entweder Gemenge von Kohlenwaſſerſtoffen mit Subſtanzen, welche die nämlichen Elemente wie das Kakodyl, aber in anderen Verhältniſſen enthalten, oder Kakodyl ſelbſt in Begleitung einer verſchiedenen Menge Arſeniks.

Wird das Kakodyl bei einer Temperatur von 400 bis 500° C. z. B. in einer gekrümmten Glocke erhitzt, ſo zerſetzt es ſich ganz; der Arſenik wird in Freiheit geſetzt, und es entſteht ein Gemenge gasartiger Kohlenwaſſerſtoffe ohne die geringſte Spur von Kohle.

Ein Drittel des Gasvolumens beſteht aus ölbildendem Gas, welches von rauchender Schwefelſäure abſorbirt wird. Die

eudiometriſche Analyſe des Rückſtandes giebt genau die Zuſammenſetzung des einfach Kohlenwaſſerſtoffes; dieſes rückſtändige Gas beſitzt übrigens auch die Eigenſchaften wie das aus eſſigſauren Salzen erzeugte Gas und das Sumpfgas. Man hat alſo:

$$C_8\ H_{12}\ As_2 = C_4\ H_4 + C_4\ H_8 + As_2.$$

3989. **Kakodyloxyd** (Alkarſin). Es bildet einen Beſtandtheil der Cadet'ſchen Flüſſigkeit, und wird im reinen Zuſtande durch Deſtillation dieſer rohen Flüſſigkeit unter einer luftfreien Waſſerſchichte gewonnen. Auf dieſe Weiſe verhindert man eine Berührung mit Sauerſtoff, und wenn ſich auch höher oxydirte Produkte bilden, ſo bleiben dieſe in Waſſer gelöst. Das Kakodyloxyd beſitzt in dieſem Zuſtande folgende Zuſammenſetzung:

C_8	305,74	21,52
H_{12}	74,88	5,27
As_2	940,08	66,17
O	100,00	7,04
	1420,70	100,00.

Das nach dem Gay-Luſſacſchen Verfahren beſtimmte ſpecifiſche Gewicht ſeines Dampfes iſt = 7,6 gefunden worden; durch Berechnung erhält man dafür die Zahl 7,8.

Dieſe Verbindung beſitzt die Charaktere einer ſalzfähigen Baſis und nähert ſich in ihren Eigenſchaften der Claſſe der indifferenten Oxyde der Mineralchemie. Sie verhält ſich neutral gegen die Reagenspapiere, aber vereiniget ſich mit den Säuren und bildet damit in Waſſer lösliche Verbindungen.

Die Phosphorſäure bildet damit eine ſtinkende zähe Flüſſigkeit, die weder neutral noch kryſtalliſirt erhalten werden kann; beim Erhitzen deſtillirt zuerſt Waſſer über, hierauf ein Gemenge von Kakodyloxyd und Waſſer; in der Retorte bleibt freie Phosphorſäure zurück.

Das ſchwefelſaure Kakodyloxyd kann im kryſtalliſirten Zuſtande erhalten werden, wenn man Kakodyloxyd mit concentrirter Schwefelſäure digerirt; beim Erkalten bekommt man eine weiße Maſſe, die aus einem Haufwerk concentriſch-ſtrahlig gruppirter Kryſtallnadeln beſteht. Die Reaction dieſer Kryſtalle

iſt immer ſauer; ſie ſind ſehr zerfließlich und beſitzen einen ſehr unangenehmen Geruch.

Das ſalpeterſaure Kakodyloxyd erhält man durch Behandlung des Kakodyloxydes mit verdünnter Salpeterſäure. Dieſes Salz bringt in den Metalllöſungen Niederſchläge hervor; allein die in dieſer Beziehung angeſtellten Verſuche haben wegen der großen Unbeſtändigkeit dieſer Produkte zu keinem beſtimmten Reſultat geführt. *)

Gegen Waſſerſtoffſäuren verhält ſich das Kakodyloxyd wie eine mineraliſche Baſis. Es bildet ſich ein Chlorür oder Sulfür und Waſſer, welches ausgeſchieden wird, oder, wie es in wenigen Fällen geſchieht, in der Verbindung bleibt.

Die Verwandtſchaft des Kakodyloxydes zum Sauerſtoff iſt ſehr energiſch; es verbindet ſich nicht nur direkt damit, ſondern entzieht ihn auch mehreren Oxyden; z. B. dem Queckſilberoxyd, Silberoxyd, Goldoxyd; ſelbſt arſenige Säure und Indigo werden davon reducirt.

Das Kakodyloxyd iſt ein ſehr empfindliches Reagens auf arſenige Säure, und bietet ein ebenſo einfaches als ſicheres Mittel dar, um bei gerichtlich-chemiſchen Unterſuchungen Arſenik vom Antimon zu unterſcheiden. Kocht man den im Marſh'ſchen Apparat erhaltenen ſchwarzen Anflug von Arſenik mit lufthaltigem Waſſer, bis derſelbe aufgelöst iſt, und verſetzt

---

*) Von dieſen Niederſchlägen iſt nur jener näher unterſucht worden, den ſalpeterſaures Silberoxyd in der mit Waſſer verdünnten, kalt erhaltenen Löſung des ſalpeterſauren Kakodyloxydes hervorbringt. Derſelbe ſtellt ein körniges, zwiebelartig riechendes, weißes Pulver dar, das unter der Loupe betrachtet, aus demantglänzenden regulären Octaedern beſteht. In Berührung mit organiſchen Körpern, ſo wie an der Luft und im Lichte wird er zerſetzt, und nimmt dabei eine gelbliche und zuletzt braune Farbe an. Von kalter Salpeterſäure wird er nicht aufgelost, von erwärmter dagegen raſch oxydirt. Mit ſalpeterſaurem Silberoxyd gekocht, wird er unter Abſcheidung eines Metallſpiegels reducirt. Nach dem Trocknen über Schwefelſäure läßt er ſich bis 90° unverändert, und ohne Waſſer abzugeben, erhitzen, färbt ſich dann bräunlich und explodirt bei 100° unter Entzündung der ſich dabei bildenden ſtinkenden Zerſetzungsprodukte.

Dieſer Niederſchlag iſt eine Verbindung von 3 Atom Kakodyloxyd, 1 At. Silberoxyd und 1 At. Salpeterſäure, worin wahrſcheinlich das Kakodyloxyd mit dem Silberoxyd zu einer Doppelbaſis vereiniget iſt, nämlich: $AgO, 3KdO + Az^2 O_5$.

Der Ueberſ.

man die Auflöſung mit etwas Kali und Eſſigſäure, ſo erhält man nach dem Verdampfen einen Rückſtand, welcher beim Erhitzen in einer Glasröhre den furchtbaren Geruch des Kakodyloxydes verbreitet. Dieſer Geruch ändert ſich ſogleich in den nicht minder characteriſtiſchen Geruch des Chlorkakodyls um, wenn man den geglühten Inhalt der Röhre mit einigen Tropfen Chlorzinks erwärmt. Das Antimonoxyd zeigt dieſe Erſcheinung nicht. Das Kakodyloxyd läßt ſich auch zur Entdeckung der eſſigſauren Salze in gemiſchten Flüſſigkeiten benützen, wenn man dieſelben mit arſeniger Säure und Kalihydrat vermiſcht, hierauf abdampft und glüht; der Zuſatz von Kalihydrat iſt nothwendig, weil das Kakodyloxyd ſich nur mit eſſigſauren Alkalien bildet.

Die Bildung des Kakodyloxydes durch Deſtillation eines eſſigſauren Alkalis mit arſeniger Säure wird auf folgende Weiſe erklärt:

$$2\,C_8\,H_6\,O_3 + As_2\,O_3 = C_8\,H_{12}\,As_2\,O + 4\,C_2\,O_2.$$

Der Arſenwaſſerſtoff, das Arſenik, die Kohle, welche bei dieſer Deſtillation ebenfalls entſtehen, können das Kakodyloxyd reduciren und das Kakodyl in Freiheit ſetzen.

3990. Kakodylſäure (Alkargen). Unterwirft man das Kakodyl dem Einfluße einer direkten Oxydation, ſo bilden ſich zu gleicher Zeit Kakodyloxyd, Kakodylſäure und ein intermediäres Oxyd. Durch gehörig verlängerte Einwirkung des Sauerſtoffs wird alles in Kakodylſäure verwandelt. Da aber die Bereitung der Kakodylſäure durch direkte Oxydation des Oxydes wegen der großen Entzündlichkeit und des widerlichen Geruches dieſer letzteren Subſtanz ebenſo unangenehm als gefährlich iſt, ſo wendet Bunſen hierzu das Queckſilberoxyd an, welches er unter Waſſer mit dem Kakodyloxyd zuſammenbringt. Dieſes wird auf dieſe Weiſe nach einigen Sekunden ganz zu Kakodylſäure, welche durch einfache Kryſtalliſation aus Alkohol gereiniget werden kann. 76 Grammen nicht entwäſſertes Kakodyloxyd lieferten bei ſolcher Behandlung 88 Grammen Säurehydrat Entwäſſertes Oxyd hätte 92,7 Säure gegeben.

Die Kakodylſäure bildet große glasartige und vollkommen durchſichtige Kryſtalle; es ſind dieß geſchobene vierſeitige Säulen mit ungleicher, gegen die Seitenflächen ſchräg eingeſetzter Zuſchärfung, welche zum trimetriſchen Syſtem nach Hausmann

gehören. Dieſe Subſtanz iſt an trockner Luft unveränderlich, zerfließt aber an feuchter Luft. Sie iſt weniger löslich in Alkohol als in Waſſer und durchaus unauflöslich in waſſerfreiem Aether. Unter den Kakodylverbindungen iſt ſie die einzige, welche nicht den geringſten Geruch beſitzt; ihr Geſchmack und ihre Reaction iſt ſchwach ſäuerlich. In toxikologiſcher Beziehung iſt die Kakodylſäure ſehr merkwürdig, denn obwohl ſie nicht weniger als 71½ Procent Arſenik und Sauerſtoff in demſelben Verhältniße enthält, wie die arſenige Säure, hat ſie doch nicht im mindeſten giftige Eigenſchaften. Es wurden davon 7 Gran in Waſſer gelöst und in die Jugularvene eines Kaninchens geſpritzt, ohne daß ſie eine gefährliche Wirkung hervorbrachten.

Die Säure kann ohne Zerſetzung bis auf 200° erhitzt werden. Sie ſchmilzt bei dieſer Temperatur zu einer ölartigen Flüſſigkeit, die erſt bei 90° wieder zu einer ſtrahlig kryſtalliniſchen Maſſe geſteht. Ueber dieſe Temperatur hinaus wird ſie völlig zerſetzt unter Bildung von arſeniger Säure und Entwicklung übelriechender Produkte. Das Radikal ſcheint darin eine größere Beſtändigkeit zu haben als im Oxyd. Concentrirte Salpeterſäure und ſelbſt Königswaſſer oder ein Gemenge von chromſaurem Kali und Schwefelſäure haben bei der Kochhitze keine Wirkung auf dieſe Säure. Verdampft man die überſchüſſige Salpeterſäure, ſo bleibt eine ſehr dicke ſyrupartige Flüſſigkeit zurück, ohne Zweifel $Az_2\ O_5$, $C_8\ H_{12}\ As_2\ O_3$, welche, ohne ſich zu zerſetzen, eine höhere Temperatur als die Salpeterſäure ſelbſt ertragen kann und beim weiteren Erwärmen mit leichter Exploſion verbrennt.

Phosphorige Säure entzieht der Kakodylſäure zwei Atome Sauerſtoff und erzeugt daraus wieder Kakodyloxyd Saure Zinnchlorürlöſung verwandelt ſie in Kakodylchlorür. Wird ihre Löſung mit metalliſchem Zink gekocht, ſo entſteht kakodylſaures Zinkoxyd und Kakodyloxyd. Schweflige Säure, Oxalſäure, ſchwefelſaures Eiſenoxydul, freies Waſſerſtoffgas und andere ſchwächere Reductionsmittel verhalten ſich indifferent gegen die Säure. Merkwürdig iſt das Verhalten der Kakodylſäure gegen die Waſſerſtoffſäuren. Von entwäſſertem Jodwaſſerſtoffgas wird ſie unter Waſſerbildung und Freiwerden von Jod in Kakodyl-

jodür umgewandelt, in welchem ſich das freigewordene Jod auflöst und eine weitere Zerſetzung deſſelben bewirkt. Bromwaſſerſtoffſäure bewirkt eine ähnliche Reaction. Chlorwaſſerſtoffgas verbindet ſich damit zu einem der Säure entſprechenden baſiſchen Superchlorid, das beim Abkühlen zu großen ſtrahligen Kryſtallen geſteht. Schwefelwaſſerſtoff bildet damit Kakodylſulfid, Waſſer und freien Schwefel. Phosphorwaſſerſtoff, Arſenikwaſſerſtoff und Ammoniak ſind aber ohne Einwirkung darauf.

Die Kakodylſäure iſt keine kräftige Säure. Sie zerſetzt die kohlenſauren Salze, aber langſam und ſchwierig. Ihre Salze ſind alle in Waſſer löslich und können zum Theil aus Alkohol kryſtalliſirt erhalten werden. Bei höherer Temperatur zerſetzen ſie ſich, wie die freie Säure, unter Entwicklung ſtinkender Produkte und Zurücklaſſung von kohlenſauren und arſenſauren Salzen.

Das Silberoxyd bildet damit drei Salze. Das neutrale Salz, welches ſich aus der alkoholiſchen Löſung in langen und ſchönen ſeidenartig glänzenden Nadeln ausſcheidet, wird am leichteſten durch Auflöſen von reinem Silberoxyd in Kakodylſäure erhalten. Es löst ſich in Waſſer in allen Verhältniſſen auf und wird vom Lichte geſchwärzt. In der Hitze wird es zerſtört und hinterläßt beim Rothglühen vollkommen arſenikfreies Silber. Es iſt waſſerfrei und hat zur Formel:

$$C_8\ H_{12}\ As_2\ O_3,\ AgO.$$

Behandelt man eine wäſſerige Auflöſung von Kakodylſäure mit kohlenſaurem Silberoxyd mehrere Tage lang in der Wärme, und dampft die Maſſe bis zur Trockenheit ab, ſo zieht Waſſer aus derſelben ein dreifach ſaures Salz aus, welches ſein Beſtehen der Eigenſchaft verdankt, daß es das kohlenſaure Silberoxyd nicht weiter mehr zu zerſetzen vermag. Daſſelbe iſt im Aeußern dem neutralen Salze nicht unähnlich, kryſtalliſirt aber ſchwieriger und nicht ſo deutlich. Seine Formel iſt:

$$3\ C_8\ H_{12}\ As_2\ O_3,\ AgO + 2\ H_2O.$$

Die dritte Verbindung iſt ein Doppelſalz, beſtehend aus kakodylſaurem und ſalpeterſaurem Silberoxyd. Man erhält es durch Vermiſchen alkoholiſcher Löſungen von Kakodylſäure und ſalpeterſaurem Silberoxyd. Seine Bildung iſt von einer beſon-

deren Erſcheinung begleitet, indem ſich zuerſt neutrales kakodylſaures Silberoxyd in großen nadelförmigen Kryſtallen abſcheidet, welche ſich aber bald in perlmutterglänzende Schüppchen des Doppelſalzes verwandeln. Am Lichte färbt ſich dieſes Salz ſehr ſchnell dunkelbraun; bei 210° zerſetzt es ſich mit einer kleinen Exploſion. Es beſteht aus:

$$AgO, Az_2 O_5 + AgO, C_8 H_{12} As_2 O_3.$$

Die Verbindung der Kakodylſäure mit Queckſilberoxyd kann nicht von conſtanter Zuſammenſetzung erhalten werden, weil ſie beim Auflöſen in Waſſer oder Alkohol in ein Gemenge verſchiedener baſiſcher und ſaurer Salze zerlegt wird. Am reinſten erhält man ſie durch Auflöſen von friſch gefälltem Queckſilberoxyd in einem Ueberſchuß von concentrirter Kakodylſäurelöſung. Das Salz kryſtalliſirt beim freiwilligen Verdampfen der Löſung über Schwefelſäure in weißen, zarten, wollig gruppirten Nadeln heraus. Durch Waſſer oder Alkohol wird es unter Abſcheidung von Queckſilberoxyd gelb. Beim Erhitzen entweicht daraus metalliſches Queckſilber und ein Gemenge ſtinkender, nach Alkarſin riechender Produkte.

Vermiſcht man eine alkoholiſche Löſung von Kupferchlorid mit einem Ueberſchuß einer alkoholiſchen Löſung der Kakodylſäure, ſo entſteht ein ſchleimiger, grünlicher Niederſchlag, der beim Kochen der darüber ſtehenden Flüſſigkeit körnig wird und eine grünlich gelbe Farbe annimmt. Durch Auswaſchen mit Alkohol wird er rein erhalten. Er löst ſich leicht in Waſſer, kann aber durch Verdunſten daraus nicht kryſtalliſirt erhalten werden. Beim Erhitzen ſtößt dieſe Verbindung kakodylartig riechende Dämpfe aus, die ſich von ſelbſt an der Luft entzünden; im Rückſtande bleibt Chlorkupfer, arſenigſaures Kupferoxyd, Arſenik und Kohle. Dieſes Salz kann als eine Verbindung von 2 Atomen ſaurem kakodylſaurem Kupferoxyd mit 7 At. Kupferchlorid betrachtet werden, nämlich $2(CuO, 2 C_8 H_{12} As_2 O_3) + 7 Cu Ch_2$.

Mit Kali bildet die Kakodylſäure eine zerfließliche in Alkohol und Aether unauflösliche Verbindung, die beim Abdampfen der wäſſerigen Löſung in concentriſch ſtrahligen, dem Wawellit ähnlichen Kryſtallgruppirungen anſchießt. Das Natronſalz iſt dem Kaliſalz durchaus ähnlich, aber an der Luft be-

ſtändiger. Die übrigen Salze mit metalliſcher Baſis können nicht kryſtalliſirt erhalten werden, ſondern bilden gummiartige Maſſen, die in Waſſer und Alkohol in allen Verhältniſſen löslich ſind.

3991. Schwefelkakodyl. Das Kakodyl verbindet ſich direkt mit einem Atom Schwefel, wenn beide Stoffe vollkommen trocken zuſammengebracht werden. Die nämliche Verbindung kann ſich bei der Deſtillation von Kakodylchlorür mit Schwefelbaryum bilden; dieſe Verbindung iſt flüſſig und erſtarrt ſelbſt bei niedriger Temperatur nicht. Setzt man Schwefel hinzu, ſo nimmt das Radikal ein neues Atom des letzteren auf, und man erhält eine weiße feſte Maſſe, welche in Aether löslich iſt und daraus in vierſeitigen ſchiefen Prismen kryſtalliſirt. Dieſer letztere Körper kann ſich noch mit einer neuen Menge Schwefels durch einfache Digeſtion im trockenen Zuſtande verbinden, und bildet damit eine aus ſchuppenförmigen Kryſtallen beſtehende verworrene Maſſe. Die Art des Verhaltens des Schwefelwaſſerſtoffs zu den kakodylſauren Salzen macht die Annahme ſehr wahrſcheinlich, daß dieſe ſchuppenförmigen Kryſtalle die der Kakodylſäure entſprechende Schwefelverbindung ſeyen. Dieſe letztere kann aber nur im waſſerfreien Zuſtande beſtehen; unter Einfluß der Auflöſungsmittel zerfällt ſie in Schwefel und Kakodylſulfid. Das Kakodyl kann ſich demnach mit dem Schwefel verbinden, und damit zwei, wenn nicht drei, den drei Oxyden vollkommen analoge Schwefelverbindungen bilden, nämlich:

$$C_8\,H_{12}\,As_2\,S$$
$$C_8\,H_{12}\,As_2\,S_2$$
$$C_8\,H_{12}\,As_2\,S_3.$$

Man erhält das einfache Sulfür am beſten durch Deſtillation einer Auflöſung von ſchwefelwaſſerſtoffſaurem Schwefelbaryum mit Kakodylchlorür, wobei Schwefelwaſſerſtoff unter ſtarkem Aufſchäumen entweicht. Sobald die Temperatur bis auf 100° geſtiegen iſt, geht die Schwefelverbindung mit den Waſſerdämpfen über, und in der Retorte bleibt nur Chlorbaryum zurück. Dieſe Reaction wird einfach durch folgende Gleichung erklärt:

$$Kd\,Ch_2 + Ba\,S,\ H_2\,S = Kd\,S + Ba\,Ch_2 + H_2\,S.$$

Einfach Schwefelbaryum eignet ſich nicht ſo gut zu dieſer Darſtellung, weil das Kakodylchlorür gewöhnlich etwas Kakodyloxyd beigemengt enthält, welches nur durch Schwefelwaſſerſtoff, nicht aber durch Schwefelbaryum zerſetzt wird.

In großer Menge kann man ſich außerdem das Kakodylſulfür aus der ſauren, Kakodyloxyd enthaltenden Flüſſigkeit verſchaffen, welche bei der Darſtellung der Cadet'ſchen Flüſſigkeit erhalten wird. Setzt man zu dieſer Schwefelwaſſerſtoff-Schwefelbaryum, ſo präcipitirt ſich das Kakodylſulfür, welches in dieſer eſſigſauren Flüſſigkeit faſt ebenſo unlöslich iſt, als im Waſſer.

Das Kakodylſulfür iſt im reinen Zuſtande eine waſſerhelle, ätherartige, an der Luft nicht rauchende Flüſſigkeit, von einem höchſt widrigen durchdringenden Geruche, der zugleich an Mercaptan und Kakodyloxyd erinnert. Bei — 40° iſt es noch flüſſig; es kocht über 100°, deſtillirt aber doch leicht mit den Waſſerdämpfen über. In einem Glaskügelchen bis zum beginnenden Glühen erhitzt, ſetzen die Dämpfe Arſenik, Schwefelarſenik und Kohle ab. An der Luft läßt ſich das Kakodylſulfür leicht entzünden und verbrennt mit einer fahlen Arſenikflamme, die an den Rändern hellblau gefärbt iſt. In Waſſer iſt es beinahe unauflöslich, ertheilt ihm aber einen ſehr ſtarken Geruch. Mit Aether und Alkohol iſt es in allen Verhältniſſen miſchbar und ſcheidet ſich aus dem letzteren durch Waſſer wieder ab. Das Kakodylſulfür kann ſich mit Schwefel verbinden und eine höhere Schweflungsſtufe bilden, die in Aether löslich iſt und ſich daraus wieder kryſtalliniſch abſcheidet. Mit Selen entſteht eine analoge Verbindung, welche in großen farbloſen Blättern kryſtalliſirt. Phosphor löst ſich darin auf, ſcheidet ſich aber beim Erkalten unverändert daraus wieder ab. Jod erzeugt damit eine eigenthümliche kryſtalliniſche Subſtanz. Bei Zutritt von Luft verwandelt ſich das Kakodylſulfür in Kakodylſäure und Kakodylſulfid. Salzſäure zerlegt es in Chlorkakodyl und Schwefelwaſſerſtoff. Schwefelſäure und Phosphorſäure treiben ebenfalls Schwefelwaſſerſtoff daraus unter Bildung von Kakodyloxydſalzen aus; durch mäßig concentrirte Salpeterſäure wird darin der Schwefel, nicht aber das damit verbundene Kakodyl vollſtändig oxydirt. Eſſigſäure zerſetzt es nicht. Durch kohlenſaures Bleioxyd wird es ebenfalls nicht zerlegt.

Das Kakodylſulfür beſteht aus:

C_8	305,74	21,1
H_{12}	74,88	4,9
As_2	940,08	61,8
S	201,16	12,2
	1521,86	100,0.

Das ſpecifiſche Gewicht des Dampfes dieſer Verbindung iſt zu 7,72 gefunden worden, durch die Berechnung erhält man 8,39.

Vermiſcht man alkoholiſche Löſungen von Kakodylſulfür und ſalpeterſaurem Kupferoxyd, ſo entſteht eine Verbindung von Kakodylſulfür und Schwefelkupfer, welche in ausgezeichnet ſchönen, luftbeſtändigen, demantglänzenden, regulären Octaëdern kryſtalliſirt und deren Zuſammenſetzung ausgedrückt wird durch die Formel:

$$Kd\ S + 3\ Cu\ S.$$

Kakodylſulfid. Zweifach Schwefelkakodyl. Das Kakodylſulfid bildet ſich am leichteſten durch direkte Verbindung des Kakodylſulfürs mit Schwefel. Auf 100 Theile entwäßerten Sulfürs nimmt man 13,2 Theile ſcharf getrockneter Schwefelblumen, welche ſich beim Erwärmen zu einer ſchwach gelblich gefärbten Flüſſigkeit auflöſen, die beim Erkalten völlig zu einem Aggregat weißer Kryſtallſchuppen geſteht. Dieſe ſind mit etwas freiem Schwefel oder mit einer kleinen Menge Sulfürs und auch nicht ſelten mit Spuren von Kakodylſäure verunreiniget. Man entfernt dieſe dadurch, daß man die Maße in warmem abſolutem Alkohol auflöst und ſo lange Waſſer und Alkohol hinzufügt, bis die Flüſſigkeit bei 40° anfängt, Kryſtalle abzuſetzen. Dieſe Vorſichtsmaßregel iſt nothwendig, weil das Sulfid über 40° nicht durch Kryſtalliſation gereinigt werden kann, da es ſich bei höherer Temperatur als eine Flüſſigkeit ausſondert. Die alkoholiſche Mutterlauge iſt hinlänglich rein, um noch zur Darſtellung der Kakodylſchwefelſalze benützt werden zu können.

Das Kakodylſulfid entſteht außerdem bei der Oxydation des Sulfürs an der Luft. Zwei Atome dieſer Verbindung nehmen dabei drei Atome Sauerſtoff auf und verwandeln ſich in eine feſte Maße, die aus Kryſtallen von Kakodylſäure und aus Ka-

kodylſulfid beſteht, welche ſich durch waſſerfreien Aether, worin nur das letztere auflöslich iſt, trennen laſſen. Auch durch Einwirkung von Schwefelwaſſerſtoffgas auf feſte Kakodylſäure oder auf eine concentrirte alkoholiſche Auflöſung derſelben bildet ſich nebſt Waſſer und freiem Schwefel Kakodylſulfid, das durch Auflöſen in ſchwachem Alkohol vom ausgeſchiedenen Schwefel getrennt werden kann. Wirkt hingegen Schwefelwaſſerſtoff auf eine mit Waſſer verdünnte alkoholiſche Löſung der Kakodylſäure ein, ſo entſteht neben dem Sulfid auch noch eine nicht unbeträchtliche Menge Sulfür.

Das Kakodylſulfid bildet beim langſamen Abkühlen ſeiner Löſung große waſſerhelle rhombiſche Tafeln, die bei ſchneller Kryſtalliſation als eine zuſammengehäufte Maſſe kleiner Prismen erſcheinen, ſich weich und fettartig zwiſchen den Fingern anfühlen laſſen, an der Luft beſtändig ſind und einen penetranten Geruch nach Asa foetida verbreiten. Bei 50° ſchmilzt der Stoff zu einer farbloſen Flüſſigkeit, die beim Erkalten zu einer kryſtalliniſch-blättrigen Maße geſteht. Beim ſtärkeren Erhitzen wird er zuerſt in Schwefel und Kakodylſulfür und in der Glühhitze in Schwefelarſenik und mehrere ſtinkende Produkte zerlegt. Beim Erhitzen an der Luft entzündet er ſich und verbrennt zu Waſſer, Kohlenſäure, ſchwefliger- und arſeniger Säure. In wäßerigem und abſolutem Alkohol löst er ſich mit Leichtigkeit auf, in Aether aber ſchwieriger; in Waſſer iſt er unlöslich. Schwefelſäure löst ihn unter Entwicklung von ſchwefliger Säure und reichlicher Abſcheidung von Schwefel auf. Chlorwaſſerſtoffſäure löst ihn ebenfalls, jedoch, wie es ſcheint, ohne merkliche Zerſetzung. Seine mit Waſſer verdünnte alkoholiſche Löſung zeigt bei einigen Graden über 40° ein ſonderbares Verhalten. Das Sulfid ſcheidet ſich daraus bei einem gewiſſen Grade der Verdünnung in ölartigen Tropfen ab, welche ſich in der ruhig ſtehenden Flüſſigkeit bis auf 20° C ohne feſt zu werden abkühlen laſſen, bei der leiſeſten Berührung der Flüſſigkeit aber unter heftiger Erwärmung zu Kryſtallen geſtehen. Salpeterſäure verwandelt den Stoff unter Abſcheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelſäure in Kakodylſäure. Braunes Bleihyperoxyd bewirkt dieſelbe Zerſetzung unter Abſatz von Schwefel und Schwefelblei und unter Bildung von kakodylſaurem Bleioxyd.

Durch Queckſilber wird er ſchon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt. Es bildet ſich unter bedeutender Erhitzung Schwefelqueckſilber und Kakodylſulfür, welches ſeinerſeits bei einer Temperatur von 200 ° C. unter Abſcheidung des Radikals das letzte Atom Schwefel an das Queckſilber abgiebt.

Die Zuſammenſetzung des Kakodylſulfids wird ausgedrückt durch die Formel: $C_8\ H_{12}\ As_2\ S_2$; es enthält alſo ein Atom Schwefel mehr als das Sulfür.

Kakodylſuperſulfid. Dreifach Schwefelkakodyl. Sulfokakodylſäure. Das Kakodylſulfid kann als eine Verbindung des Kakodylſulfürs mit einem höheren Sulfid, alſo als ein Sulfoſalz, worin erſteres die Baſis und letzteres die Säure iſt, angeſehen werden, wie folgende Formel zeigt:

$$2(C_8\ H_{12}\ As_2\ S_2) = C_8\ H_{12}\ As_2\ S + C_8\ H_{12}\ As_2\ S_3.$$

Dieſe Anſicht geht aus der Thatſache hervor, daß in dieſer Verbindung Kakodylſulfür durch baſiſche Schwefelmetalle erſetzt werden kann, wodurch den kakodylſauren Salzen analoge Schwefelſalze entſtehen. Dieſe Stoffe bilden ſich nicht nur auf ganz ähnliche Weiſe, wie die unorganiſchen Schwefelſalze, ſondern ſtimmen auch vollkommen mit dieſen in ihrem Verhalten überein. Sie werden durch Einwirkung des Schwefelwaſſerſtoffs auf kakodylſaure Salze, oder noch leichter durch Präcipitation beim Vermiſchen des Kakodylſulfids mit Metalloxydlöſungen erhalten.

Das in dieſen Salzen vorhandene und nach der Formel $C_8\ H_{12}\ As_2\ S_3$ zuſammengeſetzte Superſulfid ſcheint für ſich in Auflöſung nicht ohne Zerſetzung beſtehen zu können, ſondern zerfällt mit Alkohol oder Aether behandelt in Schwefel und Kakodylſulfid. Es iſt wahrſcheinlich in der Flüſſigkeit enthalten, die man durch Auflöſen von zwei Atomen Schwefel in einem Atom Kakodylſulfür bekommt. Dieſe Flüſſigkeit geſteht beim Erkalten zu einer Maße kryſtalliniſcher Schüppchen, deren Form weſentlich von jener des Kakodylſulfids verſchieden iſt. Das Kakodylſuperſulfid wird, wie das Sulfid, durch Queckſilber und andere Metalle ſchon bei gewöhnlicher Temperatur zu Sulfür reducirt.

Gold-Sulfokakodylat. Beim Vermiſchen alkoholiſcher Löſungen von Goldchlorid und Kakodylſulfid entſteht ein brauner Niederſchlag von Schwefelgold, der ſich aber beim längeren

Kochen mit der darüberſtehenden Flüſſigkeit in die neue Verbindung verwandelt. Dieſelbe beſteht, wenn ſie mit abſolutem Alkohol ausgewaſchen und im luftleeren Raume getrocknet iſt, aus:

$$Au_2\ S + C_8\ H_{12}\ As_2\ S_3,$$

d. h. ſie iſt eine Verbindung von Kakodylſuperſulfid mit Goldſulfür.

Das Goldſulfokakodylat bildet ein gelblich weißes, äußerſt zartes, geruch- und geſchmackloſes Pulver, das in Waſſer, Alkohol, Aether und Salzſäure unlöslich iſt. Mit rauchender Salpeterſäure übergoßen, entzündet es ſich, und wird unter Ausſcheidung von Gold und Schwefel theilweiſe oxydirt; durch Kalihydrat wird es unter Abſcheidung von Schwefelgold zerſetzt. Beim Erhitzen zerfällt es in Kakodylſulfür, Schwefel und Gold. Schwefelwaſſerſtoff iſt ohne Einwirkung darauf.

Kupfer-Sulfokakodylat. Dieſes Salz entſteht als eigelber Niederſchlag beim Vermiſchen alkoholiſcher Löſungen von ſalpeterſaurem Kupferoxyd und Kakodylſulfid ohne Anwendung von Wärme. Um die Bildung von Schwefelkupfer zu vermeiden, iſt es nöthig, einen großen Ueberſchuß der Kakodylverbindung anzuwenden. Es iſt eine Verbindung von Kakodylſuperſulfid und Kupferſulfür und entſpricht der Formel

$$Cu_2\ S + C_8\ H_{12}\ As_2\ S_3.$$

In ſeinem Verhalten ſtimmt es im Allgemeinen mit dem Goldſalze überein.

Wismuth-Sulfokakodylat. Man erhält dasſelbe ebenfalls durch Fällung einer concentrirten alkoholiſchen Löſung von Kakodylſulfid mit einer ſehr verdünnten alkoholiſchen Löſung von ſaurem ſalpeterſaurem Wismuthoxyd. Beide Löſungen müßen bis zum Kochen erhitzt, und die letztere tropfenweiſe unter beſtändiger Bewegung in die erſtere gegoſſen werden. Die Auflöſung färbt ſich dabei goldgelb und ſetzt nach einigen Augenblicken eine voluminöſe Maße zarter wolliger Nadeln ab, die ſich in kurzer Zeit von ſelbſt in kryſtalliniſche goldgelbe Schüppchen verwandeln. Die Formel für dieſe Verbindung iſt

$$Bi\ S + C_8\ H_{12}\ As_2\ S_3.$$

Blei-Sulfokakodylat. Es wird wie die obigen Verbindungen durch Vermiſchen alkoholiſcher Löſungen von Kako-

dylſulfid und eſſigſaurem Bleioxyd erhalten. Es ſcheidet ſich dabei in kleinen weißen ſeidenglänzenden Schüppchen aus, deren Zuſammenſetzung ausgedrückt wird durch die Formel

$$Pb\,S + C_8\,H_{12}\,As_2\,S_3$$

Antimon-Sulfokakodylat. Beim Vermiſchen concentrirter alkoholiſcher Löſungen von Kakodylſulfid und Antimonchlorid mit überſchüſſiger Salzſäure kryſtalliſirt ein Schwefelſalz in hellgelben plattgedrückten kurzen Nadeln heraus, das ſich mit Alkohol auswaſchen läßt. Daſſelbe iſt eine neutrale Verbindung von Schwefelantimon mit Kakodylſuperſulfid, welche folgende Formel hat: $Sb_2\,S_3 + 3\,C_8\,H_{12}\,As_2\,S_3$.

Kakodylſelenür. Es wird erhalten, wenn man Kakodylchlorür zwei- bis dreimal mit einer Auflöſung von Selennatrium in Waſſer deſtillirt, wobei es mit den Waſſerdämpfen übergeht. Im reinen Zuſtande iſt das Kakodylſelenür eine vollkommen durchſichtige, gelbliche Flüſſigkeit von eigenthümlich widrigem, höchſtdurchdringendem Geruch, der an den des Sulfürs erinnert, aber etwas ätherartig gewürzhaftes zeigt. Es iſt unauflöslich in Waſſer, löslich in Alkohol und Äther. Seine Zuſammenſetzung wird ausgedrückt durch die Formel:

$$C_8\,H_{12}\,As_2\,Se.$$

3992. Kakodylchlorür. Durch Deſtillation von Kakodyloxyd mit Chlorwaſſerſtoffſäure kann dieſe Verbindung nicht rein erhalten werden, weil ſich zugleich ein Oxychlorür bildet, das ſelbſt durch wiederholte Deſtillation mit der Säure nicht völlig zerſetzt wird. Beſſer iſt es, die Verbindung von Queckſilberchlorid und Kakodyloxyd mit ſehr concentirter Salzſäure zu deſtilliren. Das Deſtillat darf nicht mit Waſſer behandelt werden; man reiniget es durch Chlorcalcium und Aetzkalk und rectificirt es in einer mit Kohlenſäure gefüllten, hermetiſch verſchloſſenen Röhre. Die bei der Bildung dieſes Stoffes vor ſich gehende Reaction iſt folgende:

$$Kd\,O,\ 2\,Hg\,Ch_2 + Ch_2\,H_2 = Kd\,Ch_2 + H_2\,O + 2\,Hg\,Ch_2.$$

Das auf dieſe Weiſe erhaltene Chlorür bildet eine vollkommen waſſerhelle ätherartig riechende Flüſſigkeit, welche ſelbſt bei — 45° noch nicht erſtarrt und nicht weit über 100° kocht, wobei ſie ſich in ein farbloſes Gas verwandelt, das ſich von ſelbſt an der Luft entzündet. Wird daſſelbe in

einer Flaſche mit Sauerſtoff gemiſcht, ſo explodirt es heftig in der Wärme. Bei langſamem Luftzutritt ſetzt das Kakodylchlorür ſchöne waſſerhelle Kryſtalle ab. In Chlorgas entzündet es ſich von ſelbſt und ſcheidet dabei viel Kohle ab. An der Luft raucht es nicht, verbreitet aber einen furchtbar durchdringenden und betäubenden Geruch, welcher den des Alkarſins an Stärke bei weitem übertrifft. In größerer Menge bewirkt es einen ſolchen Reiz auf der Schleimhaut der Naſe, daß dieſe anſchwillt und die Augen mit Blut unterlaufen. Im Waſſer ſinkt das Kakodylchlorür unter und theilt demſelben, ohne ſich in bemerkbarer Menge darin aufzulöſen, ſeinen penetranten Geruch mit. In Aether iſt es unlöslich, in Alkohol aber löst es ſich in allen Verhältniſſen auf. Durch ſalpeterſaures Silberoxyd wird daraus alles Chlor als Chlorſilber präcipitirt. Gebrannter Kalk und Aetzbaryt entziehen ihm keine Salzſäure. Schwache Säuren zerſetzen es nicht; Schwefelſäure und Phosphorſäure aber entwickeln daraus Salzſäure. Verdünnte Salpeterſäure löst es ohne Zerſetzung auf, concentrirte Säure bewirkt Entzündung und Explosion.

Das Kakodylchlorür beſteht aus:

C_8	17,32
H_{12}	4,24
As_2	53,34
Ch_2	25,10
	100,00.

Waſſerhaltiges Kakodylchlorür. Dieſes zähe dickflüſſige Produkt bildet ſich neben flüſſigem Kakodylchlorür, wenn man entwäſſertes Chlorwaſſerſtoffgas unter Vermeidung des Luftzutritts in Kakodyloxyd leitet. Wird es mit Chlorcalcium in Berührung gebracht, ſo giebt es an dieſes das Waſſer ab und verwandelt ſich in faſt reines Kakodylchlorür.

Chlorkakodylkupfer. Dieſe Verbindung bildet ſich beim Vermiſchen einer alkoholiſchen Löſung von Kakodyloxyd mit einer Auflöſung von reinem Kupferchlorür in Salzſäure als voluminöſer breiiger Niederſchlag. Nach dem Auswaſchen zuerſt mit concentrirter, dann mit verdünnter Salzſäure, endlich mit Waſſer und nach dem Trocknen im luftleeren Raume beſteht ſie aus:

$$C_8\ H_{12}\ As_2\ Ch_2 + Cu_2\ Ch_2,$$

nämlich aus einem Atom Kakodylchlorür und einem Atom Kupferchlorür.

Im reinen Zuſtande bildet dieſer Körper ein weißes, körniges, kakodylartig riechendes Pulver, das durch eine angehende Zerſetzung gelblich gefärbt zu ſeyn pflegt. An der Luft färbt es ſich grün unter Bildung von Kupferchlorid und ſtinkenden arſenikaliſchen Produkten. In Alkohol und Aether iſt die Subſtanz unlöslich, beim Kochen mit Waſſer wird ſie zerſetzt. Beim Erhitzen für ſich entwickelt es mit grüner Flamme verbrennendes Chlorkakodyl, während Kupferchlorür zurückbleibt.

Chlorkakodylplatin. Beim Vermiſchen von Kakodylchlorür mit Platinchloridlöſung entſteht ein reichlicher ziegelrother Niederſchlag, der aus einer Verbindung von Chlorplatin mit Chlorkakodyl beſteht. Derſelbe erleidet beim Auswaſchen oder beim Kochen mit Waſſer eine ſehr merkwürdige Metamorphoſe, indem er ſich zu einer kaum gefärbten Flüſſigkeit auflöst, in welcher das Kakodyl und das Platin durch ihre gewöhnlichen Reagentien nicht mehr nachgewieſen werden können und aus der beim Abkühlen oder Abdampfen eine farbloſe, in großen Nadeln kryſtalliſirende, ſehr beſtändige Verbindung anſchließt. Dieſer Stoff entſpricht den Reiſet'ſchen Platinverbindungen, nur daß das Ammonium darin durch Kakodyl erſetzt iſt. Er enthält ein platinhaltiges Radikal, das ſich mit Chlor, Brom, Jod, Cyan, ꝛc. verbinden kann, und mit Sauerſtoff eine ſalzfähige Baſis bildet, welche ſich mit den Säuren zu kryſtalliſirbaren Salzen vereiniget.

Kakodyloxychlorür. Man erhält dieſen Stoff bei der Behandlung des Chlorürs mit Waſſer, oder noch leichter durch Deſtillation von Kakodyloxyd mit wäſſeriger Chlorwaſſerſtoffſäure. Er wird durch Deſtillation mit Kreidemilch bei Luftausſchluß, Entwäſſern über Chlorcalcium und nochmalige Rectification gereiniget, und beſteht dann aus:

C_8	18,22
H_{12}	4,46
As_2	56,04
$Ch\frac{3}{2}$	19,79
$O\frac{1}{4}$	1,49
	100,00.

Daraus kann folgende Formel entwickelt werden:

$C_8 H_{12} As_2 O + 3 (C_8 H_{12} As_2 Ch_2) = Kd O + 3 Kd Ch_2$,

wodurch eine Verbindung von 1 Atom Kakodyloxyd mit 3 Atomen Kakodylchlorür ausgedrückt wird.

Dieſe Verbindung hat in Beziehung auf die Eigenſchaften die größte Aehnlichkeit mit dem Chlorür. Sie unterſcheidet ſich von dieſem nur durch einen viel milderen, aber immer noch furchtbar durchdringenden Geruch, ſo wie durch die Eigenſchaft, an der Luft weiße Dämpfe auszuſtoßen. Ihr Kochpunkt liegt bei 109° C.

Kakodylſuperchlorid. Es gelingt nicht, die der Kakodylſäure entſprechende Chlorverbindung durch Deſtillation dieſer Säure mit Kochſalz und Schwefelſäure auf ähnliche Weiſe zu erhalten, wie die entſprechenden metalliſchen Superchloride dargeſtellt zu werden pflegen, weil dieſe höhere Chlorverbindung nicht flüchtig iſt und weder der Einwirkung der concentrirten Schwefelſäure, noch dem Einfluße einer höheren Temperatur widerſteht. Leitet man dagegen ſalzſaures Gas über trockne Kakodylſäure, ſo tritt eine heftige Reaction ein; die Maſſe erhitzt ſich bedeutend und verwandelt ſich in eine Flüßigkeit, aus der beim Erkalten große glänzende Kryſtallblättchen anſchießen. Obwohl es noch nicht gelungen iſt, dieſe Flüſſigkeit von den Kryſtallen vollſtändig zu trennen, ſo laſſen doch ihre Eigenſchaften keinen Zweifel, daß ſie das der Kakodylſäure entſprechende Superchlorid iſt.

Das Kakodylſuperchlorid bildet eine ſyrupsdicke, waſſerhelle, geruchloſe Flüſſigkeit, die an der Luft ſchwach raucht und dabei mit großer Begierde Feuchtigkeit anzieht. Seine wäßerige Löſung enthält außer einer Spur von arſeniger Säure Chlorwaſſerſtoffſäure und Kakodylſäure. Durch Zink wird es ſchon in der Kälte zu Kakodylchlorür und in der Wärme zu Kakodyl reducirt. Bei höherer Temperatur zerfällt es, ohne ſich zu bräunen, in ein kakodylchloridhaltiges flüchtiges Produkt, in arſenige Säure und ein permanentes Gas, welches von Alkohol, aber nicht von Waſſer abſorbirt wird. Entzünden läßt ſich die Verbindung nur, wenn man ſie in die Flamme einer Weingeiſtlampe bringt. Da bei der Einwirkung waſſerfreier Salzſäure auf Kakodylſäure nur erſt dann eine Abſcheidung von Waſſer be-

merkbar wird, wenn die fertig gebildete Verbindung durch fortgeſetzte Einwirkung des ſalzſauren Gaſes eine weitere Zerſetzung erleidet, ſo dürfte die Formel für das Kakodylſuperchlorid $C_8\ H_{12}\ As_2\ Ch_6 + 3\ H_2\ O$ ſein.

Kakodyloxyſuperchlorid. Dieſer Körper bildet den feſten Beſtandtheil der Produkte, die bei der Einwirkung der Salzſäure auf Kakodylſäure entſtehen. Um ihn rein zu erhalten löst man Kakodylſäure in höchſt concentrirter Salzſäure auf, und dampft die Flüſſigkeit, ohne ſie zu erwärmen, im luftleeren Raume über Kalk und Schwefelſäure ab. Sobald dieſelbe zu einer breiartigen Maſſe blättriger Kryſtalle erſtarrt iſt, bringt man ſie zwiſchen mehrere Lagen ſcharf getrockneten und erwärmten Druckpapiers und preßt ſie in einer ebenfalls erwärmten Preße aus. Wiederholt man dieſe Operation, indem man inzwiſchen die Verbindung etwas Feuchtigkeit aus der Luft anziehen läßt, einigemal, und entwäßert man die auf dieſe Art ſchon faſt völlig von Feuchtigkeit befreiten Kryſtalle, wie anfangs über Schwefelſäure und Kalk, ſo ſind ſie hinlänglich rein.

Die Zuſammenſetzung dieſes Körpers wird ausgedrückt durch die Formel $2\,Kd\ O_3 + Kd\ Ch_6 + 6\,H_2\ O$; er iſt alſo eine Verbindung von 2 Atomen Kakodylſäure, 1 Atom Kakodylſuperchlorid und 6 Atomen Waſſer.

Das Kakodyloxyſuperchlorid bildet große durchſichtige, weiße Kryſtallblätter, deren Form undeutlich ausgebildet zu ſeyn pflegt. Es iſt geruchlos und beſitzt einen ſtark ſauren Geſchmack. Seine Verwandtſchaft zum Waſſer iſt ſehr groß und es wird durch dieſes in Kakodylſäure und Chlorwaſſerſtoffſäure zerlegt. Auch durch metalliſches Zink wird es zerſetzt, indem Kakodyl, Chlorzink und Kakodylſäure entſtehen. Im Uebrigen verhält ſich dieſe Verbindung dem Superchlorid analog.

Kakodylſaures Kakodylchlorid. Das Kakodyloxyſuperchlorid erleidet beim ſchwachen Erhitzen eine ſehr merkwürdige Zerſetzung. Es ſchmilzt bei einer Wärme, welche nicht weit unter der Temperatur des kochenden Waſſers liegt, zu einer farbloſen Flüſſigkeit und zerfällt dabei in einen feſten, tropfbarflüſſigen und gasförmigen Stoff. Bei 100° bis 109° C. geht dieſe Zerſetzung noch raſcher von ſtatten. Sie erfolgt auch auf dieſelbe Weiſe, wenn man eine Löſung von Kakodylſäure

in flüſſiger Salzſäure ſogleich bis zur ſyrupsdicken Maße eindampft und dieſe der ferneren Einwirkung der Wärme ausſetzt, oder wenn man einen Strom waſſerfreier Salzſäure bei gewöhnlicher Temperatur über Kakodylſäure leitet, ohne die ſich fortwährend erhitzende Maße künſtlich abzukühlen.

Das feſte, in der Retorte zurückbleibende Zerſetzungsproduct iſt arſenige Säure. Das entweichende Gas hat die Zuſammenſetzung und alle Eigenſchaften des Methylchlorürs: $C_4\ H_6\ Ch_2$. Die überdeſtillirende ölartige, in Waſſer unlösliche Flüſſigkeit aber, welche durch Behandlung mit Aetzbaryt und Rectification in einem hermetiſch verſchloſſenen rechtwinklig gebogenen Röhrchen rein erhalten werden kann, ſtellt eine Verbindung von Kakodylſäure mit Kakodylchlorid dar, deren Zuſammenſetzung folgender Formel entſpricht:

$$2\ Kd\ O_3 + 3\ Kd\ Ch_4.$$

Die Entſtehung des Kakodylchlorids aus Kakodylſuperchlorid in der Wärme wird leicht auf folgende Weiſe erklärt:

$$\begin{matrix} 2\ C_8\ H_{12}\ As_2\ Ch_6 \\ C_8\ H_{12}\ As_2\ O_3 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 2\ C_8\ H_{12}\ As_2\ Ch_4 \\ C_8\ H_{12}\ Ch_4 \\ As_2\ O_3. \end{matrix} \right.$$

2 Atome Kakodylſuperchlorid geben nämlich 2 Atome Chlor an den Kohlenwaſſerſtoff eines Kakodylſäure-Atoms ab, welches dadurch, indem das Arſenik mit dem Sauerſtoff als arſenige Säure austritt, in Methylchlorür verwandelt wird.

Das kakodylſaure Kakodylchlorid verhält ſich dem Kakodylchlorür ſehr ähnlich. Mit Queckſilberchlorid vermiſcht, giebt es die weiter unten beſchriebene, in ſeidenglänzenden Schüppchen kryſtalliſirende Queckſilberverbindung, deren Bildung aber hier ohne Ausſcheidung von Queckſilberchlorür ſtatt findet. Außerdem beſitzt es eine höchſt auffallende ſpecifiſche Einwirkung auf die Geruchsnerven. Riecht man nämlich nur einige Sekunden lang auf einen damit befeuchteten Glasfaden, ſo ſteigert ſich der anfangs faſt ganz unmerkliche Geruch nach einiger Zeit bis zu einer unglaublichen Stärke, und verurſacht einen heftigen Katarrh, der ſich durch anhaltendes Rieſen, profuſe Schleimabſonderung, Röthung der Augen und Naſe und ſelbſt den bei dieſer Affection eigenthümlichen Ton der Sprache zu erkennen giebt. Riecht man an eine etwas größere Quantität, ſo geht

der Geruch in ein unerträgliches Gefühl über, das mit einem bohrenden Schmerz im kleinen Gehirn verbunden iſt.

Wirkung des Queckſilberchlorides auf Kakodyloxyd. Verſetzt man eine verdünnte alkoholiſche Löſung des Kakodyloxydes mit einer gleichfalls verdünnten Sublimatlöſung, ſo bildet ſich ein voluminöſer weißer Niederſchlag, der aus einem Gemenge einer eigenthümlichen Queckſilberverbindung mit Queckſilberchlorür beſteht. Der penetrante Geruch der Flüſſigkeit verſchwindet dabei vollkommen. Durch Auspreßen des Niederſchlags zwiſchen Filtrirpapier, Auflöſen in kochendem Waſſer und dreimaliges Umkryſtalliſiren kann jene Verbindung leicht vom Queckſilberchlorür befreit und völlig rein erhalten werden. Die Darſtellung dieſer Verbindung gelingt noch leichter mit der Flüſſigkeit, welche man durch langſame Oxydation des Kakodyloxydes an der Luft erhält, und die in Alkohol leicht löslich iſt. Uebrigens eignet ſich jede dem Oxyde entſprechende Verbindungsſtufe des Kakodyls gleich gut zur Bereitung dieſes Stoffes, deſſen Analyſe zur empiriſchen Formel $C_8\ H_{12}\ As_2\ O\ Hg_2\ Ch_4$ geführt hat. Aus dieſer können zwei verſchiedene rationelle Formeln entwickelt werden, nämlich:

$$Kd\ Ch_4 + Hg_2\ O \text{ und}$$

$$Kd\ O + 2\ Hg\ Ch_2.$$

Die erſtere, von Bunſen als die wahrſcheinlichere betrachtete Formel drückt eine Verbindung von Kakodylchlorid mit Queckſilberoxydul und die zweite eine Verbindung von Kakodyloxyd mit Queckſilberchlorid aus.

Verſetzt man eine verdünnte Löſung dieſes Stoffes mit ein wenig Kalihydrat, ſo ſcheidet ſich daraus gelbes Queckſilberoxydhydrat aus, welches ſich nach wenigen Augenblicken in Queckſilberchlorür verwandelt, das bei fernerem Kalizuſatz zu Queckſilberoxydul wird. Letzteres erleidet nach und nach eine weitere theilweiſe Reduction.

Beim Uebergießen der Verbindung mit Jodwaſſerſtoffſäure entſteht augenblicklich rothes Queckſilberjodid, das ſich unter Ausſcheidung gelber ölartiger Tropfen von Jodkakodyl in der überſchüſſigen Säure auflöſt. Bei der Deſtillation dieſer Auflöſung bleibt jodwaſſerſtoffſaures Queckſilberchlorid in der Retorte zurück. Nämlich:

$(Kd\,Cb_4 + Hg_2\,O) + 2\,H_2\,J_2 = Kd\,J_2 + (Hg_2\,Cb_4 + H_2\,J_2)$
$+ H_2\,O.$

Chlorwaſſerſtoffſäure zeigt ein analoges Verhalten; es entſteht Kakodylchlorür, Sublimat und Waſſer. Eine analoge Reaction bewirken auch die übrigen Waſſerſtoffſäuren.

Durch ſtärkere Sauerſtoffſäuren, namentlich durch Phosphorſäure, wird die Verbindung kaum zerſetzt. Bei der Deſtillation geht zwar Waſſer über, welches nach Chlorkakodyl riecht, von dieſem aber nur eine Spur enthält.

Bei der Deſtillation dieſer Verbindung mit phosphoriger Säure entſteht Kakodylchlorür unter Ausſcheidung von Queckſilberchlorür. Nämlich:

$2\,(Kd\,Cb_4 + Hg_2\,O) + Ph_2\,O_3 = 2\,Kd\,Cb_2 + 2\,Hg_2\,Cb_2$
$+ Ph_2\,O_5.$

Ein größerer Zuſatz von phosphoriger Säure bewirkt endlich eine vollſtändige Reduction des Queckſilbers. Metalliſches Zinn, Queckſilber und alle den Sublimat reducirende Subſtanzen zeigen ein gleiches Verhalten.

Goldchlorid und die leicht desoxydirbaren Metalloxyde werden in ihren Auflöſungen durch dieſe Queckſilberverbindung wie durch Kakodyloxyd reducirt. Auch beim Kochen für ſich und namentlich bei einem Ueberſchuß von Queckſilberchlorid wird der Stoff zerſetzt, und zwar in Queckſilberchlorür, welches zu Boden fällt, Kakodylchlorür und Salzſäure, die mit den Waſſerdämpfen entweichen, und Kakodylſäure, welche in der Auflöſung bleibt.

Dieſe Queckſilberverbindung bildet in dem Zuſtande, wie ſie durch Fällung erhalten wird, ein blendend weißes, kryſtalliniſches Pulver. Aus ihrer warm bereiteten wäſſerigen Löſung ſcheidet ſie ſich beim Abkühlen in großen, äußerſt zarten, atlasglänzenden Kryſtallſchuppen aus. In Alkohol iſt ſie ebenfalls löslich, und zwar mehr in kochendem als in kaltem. Sie iſt geruchlos, gelangt aber nur das geringſte Stäubchen davon in die Naſe, ſo entſteht die Empfindung eines ſehr lange anhaltenden unerträglichen Geruches. Der Geſchmack iſt eckelhaft metalliſch und ſchon im geringſten Grade Uebelkeit erregend. In größerer Menge wirkt die Subſtanz außerordentlich giftig. Sie zerſetzt ſich beim Erhitzen leicht, und verflüch-

tiget ſich dabei an der Luft, ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen.

Wirkung des Queckſilberchlorides auf Kakodylſäure. Beim Vermiſchen alkoholiſcher Löſungen von Kakodylſäure und Queckſilberchlorid bilden ſich perlmutterglänzende Schüppchen, welche ſich unter der Flüſſigkeit nach einiger Zeit oder beim Umkryſtalliſiren aus Alkohol in feine weiße Nadeln verwandeln. Dieſe Kryſtalle ſind geruchlos und im Waſſer faſt in allen Verhältniſſen löslich. Beim Erhitzen ſchmelzen ſie zu einer waſſerhellen Flüſſigkeit, welche bei höherer Temperatur in arſenikaliſch riechende Produkte, Chlorwaſſerſtoffſäure und Chlorqueckſilber zerſetzt wird. Die wahrſcheinlichſte, der Zuſammenſetzung dieſes Körpers entſprechende Formel iſt:

$$Kd\ Ch_6 + 2\,Hg\,O + H_2\,O,$$

wodurch eine Verbindung von 1 Atom Kakodylſuperchlorid, 2 At. Queckſilberoxyd und 1 Atom Waſſer ausgedrückt wird.

3993. Kakodylbromür. Dieſe Verbindung, welche erhalten wird, wenn man höchſt concentrirte Bromwaſſerſtoffſäure mit der aus Kakodyloxyd und Queckſilberchlorid entſtandenen Verbindung der Deſtillation unterwirft, bildet eine nicht rauchende, gelb gefärbte Flüſſigkeit, die in ihren Eigenſchaften auf das Vollkommenſte mit dem Kakodylchlorür übereinſtimmt. Wir drücken ihre Zuſammenſetzung durch die Formel $Kd\ Br_2$ aus.

Kakodyloxybromür. Daſſelbe zeigt die größte Uebereinſtimmung mit dem Kakodyloxychlorür, und wird auch auf dieſelbe Art erhalten. Seine Zuſammenſetzung kann ausgedrückt werden durch:

$$Kd\ O + 3\ Kd\ Br_2$$

Wirkung des Queckſilberbromids auf Kakodyloxyd. Aus Kakodyloxyd und Queckſilberbromid entſteht eine kryſtalliniſche Verbindung, welche mit jener, die aus Kakodyloxyd und Queckſilberchlorid gebildet wird, die größte Aehnlichkeit hat.

Kakodyloxyſuperbromid Das der Kakodylſäure entſprechende Kakodylſuperbromid ſcheint für ſich nicht beſtehen zu können. Durch Einwirkung waſſerfreier Bromwaſſerſtoffſäure auf getrocknete Kakodylſäure bildet ſich unter Ausſcheidung von

Waſſer und Brom das dem Oxyde entſprechende Bromür. Das Kakodyloxyſuperbromid dagegen kann auf dieſelbe Weiſe erhalten werden, wie das analoge Oxyſuperchlorid, nämlich durch Auflöſen von Kakodylſäure in concentrirter Bromwaſſerſtoffſäure. Nur iſt es ſchwieriger rein darzuſtellen, da es nicht kryſtalliſirt und beim Erwärmen noch leichter zerſetzt wird als die Chlorverbindung.

Es iſt eine farbloſe, zähe, ſyrupsdicke, geruchloſe, vollkommen neutrale Flüſſigkeit, die beim Vermiſchen mit Waſſer und auch an feuchter Luft in Kakodylſäure und Bromwaſſerſtoffſäure zerfällt. In Alkohol iſt ſie in allen Verhältniſſen löslich. Metalliſches Zink bildet daraus Kakodylbromür. Beim ſchwachen Erhitzen erleidet dieſer Stoff eine ähnliche Zerſetzung wie das Oxyſuperchlorid, indem er in gasförmiges Methylbromür, zurückbleibende arſenige Säure, kakodylſaures Kakodylbromid und Waſſer verwandelt wird. Seine Formel iſt: $Kd\,Br_6 + 3\,Kd\,O_3 + 12\,H_2O$.

Kakodyljodür. Bei der Deſtillation von Kakodyloxyd mit concentrirter Jodwaſſerſtoffſäure geht nebſt Waſſer das Kakodyljodür als eine gelbliche ölartige Flüſſigkeit über, aus der ſich beim Abkühlen eine feſte Subſtanz abſetzt. Um es von dieſer zu trennen, wird das Deſtillat durch eine Kältemiſchung abgekühlt und das flüſſig bleibende Jodür dann noch einmal mit concentrirter Jodwaſſerſtoffſäure deſtillirt. Durch Aetzkalk und Chlorcalcium kann man es in einer mit Kohlenſäure gefüllten, hermetiſch verſchloſſenen Glasröhre vom Waſſer und der überſchüſſigen Jodwaſſerſtoffſäure befreien. Wird es hierauf wieder in einem mit Kohlenſäure gefüllten Apparat deſtillirt, bis die Hälfte oder höchſtens zwei Drittel übergegangen ſind, ſo erhält man es hinlänglich rein.

Das auf dieſe Weiſe erhaltene Jodür bildet ein dünnflüſſiges gelbliches Liquidum von einem Eckel erregenden durchdringenden, dem Kakodylchlorür ähnlichen Geruche. Es beſitzt ein größeres ſpeciſiſches Gewicht als geſchmolzenes Chlorcalcium. Bei — 10° C. iſt es noch flüſſig; ſein Kochpunkt ſcheint bedeutend über 100° zu liegen; jedoch deſtillirt es mit Waſſerdämpfen leicht über. Sein Dampf iſt gelb gefärbt. An der Luft raucht es nicht, wird es aber nur kurze Zeit der Luft

ausgeſetzt, ſo bilden ſich darin ſehr ſchöne prismatiſche Kryſtalle. Das Kakodyljodür iſt löslich in Aether und Alkohol, aber unlöslich in Waſſer. Schwefelſäure zerſetzt es unter Ausſcheidung von Jod; ebenſo Salpeterſäure. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit hellleuchtender rußender Flamme unter Entwicklung von Joddämpfen.

Es beſteht aus:

C_8	10,55
H_{12}	2,58
As_2	32,43
J_2	54,44
	100,00.

Kakodyloxyjodür. Es entſteht gleichzeitig mit dem Jodür und ſetzt ſich in dieſem als eine gelbe kryſtalliniſche Kruſte, oder bei langſamer Abkühlung als deutliche Kryſtalle ab. Auch durch Vermiſchen des Jodürs mit Kakodyloxyd unter Zuſatz von etwas Waſſer kann es gebildet werden.

In Waſſer iſt es nur wenig, in Alkohol dagegen ſehr leicht löslich. Aus der alkoholiſchen Löſung kryſtalliſirt es in ſchönen, vollkommen durchſichtigen, rhombiſchen Tafeln. Es ſchmilzt bei einer weit unter dem Kochpunkt des Waſſers liegenden Temperatur, und läßt ſich unverändert deſtilliren. An der Luft ſtößt es dicke, weiße Dämpfe aus, erhitzt ſich faſt momentan bis zum Flüſſigwerden, und kann ſich dabei ſelbſt entzünden. Es verbrennt mit rußender Flamme unter Entwicklung von Joddämpfen. Es hat eine ähnliche Zuſammenſetzung wie das Oxychlorür und Oxybromür.

Kakodylfluorür. Es wird auf dieſelbe Art erhalten wie das Chlorür und Bromür. Es bildet eine farbloſe Flüſſigkeit von unerträglich widrigem und ſtechendem Geruche, die in Waſſer unlöslich iſt, aber durch daſſelbe ebenfalls eine Zerſetzung zu erleiden ſcheint. Das Glas wird davon zerſetzt. Seiner Zuſammenſetzung entſpricht die Formel $Kd\ Fl_2$.

Kakodylſuperfluorid. Es wird bereitet durch Auflöſen von Kakodylſäure in concentrirter Fluorwaſſerſtoffſäure, Abdampfen im Waſſerbade und Kryſtalliſirenlaſſen. Es bildet lange, vollkommen durchſichtige, prismatiſche Kryſtalle, die geruchlos, in Waſſer und Alkohol leicht löslich ſind, und an der

Luft zu einer ſtark ſauer reagirenden Flüſſigkeit zerfließen. Dieſe Verbindung greift das Glas bedeutend an und läßt ſich nur in Platingefäßen aufbewahren. Beim Erhitzen ſchmilzt ſie unter Entwicklung von Flußſäure und arſenikaliſch riechenden Produkten; zuletzt verbrennt ſie mit fahler Arſenikflamme unter Zurücklaſſung einer leicht verbrennlichen Kohle. Ihre Zuſammenſetzung wird ausgedrückt durch die Formel $2\,Kd\,Fl_6 + Kd\,O_3 + 3\,H_2\,O$.

3994. Kakodylcyanür. Dieſe Verbindung iſt außerordentlich giftig und auch durch ihre große Kryſtalliſationsfähigkeit ausgezeichnet, weßhalb ſie ſehr leicht rein erhalten werden kann. Bei der Deſtillation concentrirter Cyanwaſſerſtoffſäure mit Kakodyloxyd bildet ſich dieſes Cyanür, wird aber dabei ſehr mit Oxyd verunreiniget; auch läßt ſich dieſe Art der Darſtellung nicht ohne große Gefahr ausführen. Uebrigens iſt die hierbei ſtattfindende Reaction ſehr einfach:

$$Kd\,O + H_2\,Cy_2 = Kd\,Cy_2 + H_2\,O.$$

Eine weniger gefahrvolle und beſſer gelingende Darſtellungsart beſteht darin, daß man Kakodyloxyd mit einer concentrirten Cyanqueckſilberlöſung behandelt. Während ein Theil des Oxydes höher oxydirt wird, verbindet ſich das Kakodyl eines anderen Theiles unter gleichzeitiger Ausſcheidung von Queckſilber mit dem Cyanogen. Das Cyanür ſammelt ſich bei der Deſtillation in der Vorlage unter Waſſer als eine gelbliche ölartige Schichte an, die beim Erkalten zu ſchönen Kryſtallen geſteht. Man gießt die Flüſſigkeit ab, preßt die Kryſtalle, ſchmilzt ſie und deſtillirt ſie über Baryt, bis die Hälfte übergegangen iſt. Das zu Kryſtallen erſtarrte Deſtillat wird wieder geſchmolzen, indem man es in einer Röhre in Waſſer von 50 bis 60° taucht, und wenn zwei Drittel der Flüſſigkeit feſt geworden ſind, läßt man den noch flüßigen Theil abfließen. Dieſe Operation wird ſo oft wiederholt, bis die Maſſe farblos bleibt. Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß alle dieſe Manipulationen ſo viel als möglich in mit Kohlenſäure angefüllten Apparaten ausgeführt werden müſſen.

Das auf dieſe Weiſe erhaltene Kakodylcyanür ſchmilzt bei 33° zu einer ätherartigen, vollkommen farbloſen, das Licht ſtark brechenden Flüſſigkeit, welche bei einer Temperatur von 32°,5 zu einem Haufwerk großer demantglänzender Kryſtalle

geſteht, die ſich, ähnlich dem Eiſe an gefrorenen Fenſterſchei- ben, an das Glas anlegen. Das Beſtreben dieſes Körpers zu kryſtalliſiren iſt bemerkenswerth. Das Kakodylcyanür kocht ungefähr bei 140°. An der Luft erhitzt entzündet es ſich und verbrennt mit röthlich-blauer Flamme unter Verbreitung eines ſtarken Rauches von arſeniger Säure. In Waſſer iſt es wenig, in Aether und Alkohol dagegen leicht löslich. Dieſe Subſtanz ſcheint die giftigſte unter den Kakodylverbindungen zu ſein. Setzt man ſich der Atmoſphäre eines Zimmers aus, in das nur einige Gran davon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft ſind, ſo tritt plötzlich Einſchlafen der Hände und Füße, Schwindel, Ohrenſauſen und Betäubung ein, die ſich bis zur völligen Be- wußtloſigkeit ſteigern kann. Dieſe Zufälle ſind indeſſen nur von kurzer Dauer und ohne Nachwirkung, wenn man ſich zei- tig genug dem Einfluße der Subſtanz entzieht.

Silberoxydlöſung bewirkt im Kakodylcyanür eine Fällung von Cyanſilber. Salpeterſaures Queckſilberoxydul wird dadurch reducirt, ſalpeterſaures Queckſilberoxyd dagegen nicht getrübt. Durch Queckſilberchlorid entſteht augenblicklich ein reichlicher Niederſchlag, der ebenſo zuſammengeſetzt iſt, wie der aus Ka- kodyloxyd und Queckſilberchlorid entſtehende. Die Auflöſung mit Eiſenoxydulſalzen verſetzt, durch Kali gefällt und mit Eſſig- ſäure zur Wiederauflöſung des Hydratniederſchlags vermiſcht, liefert kein Berlinerblau; beim Wiederauflöſen durch eine ſtärkere Säure erfolgt dagegen die Bildung desſelben. Schwächere Säuren zerſetzen alſo die Subſtanz nicht, gegen ſtärkere aber verhält ſie ſich wie alle löslichen Cyanmetalle.

Das Kakodylcyanür beſteht aus:

C_{12}	27,5
H_{12}	4,5
Az_2	10,7
As_2	57,3
	100,0.

Dieſe Zuſammenſetzung entſpricht der Formel $Kd\ Cy_2$.

3995. Parakakodyloxyd. Dieſe Verbindung, welche dieſelbe procentige Zuſammenſetzung beſitzt wie das Kakodyloxyd, entſteht neben der Kakodylſäure durch directe Oxydation der reinen Cadetſchen Flüſſigkeit. Läßt man, um eine bedeutende

Erwärmung und Entzündung zu vermeiden, die Luft ſehr langſam hinzutreten, ſo erhält man zuletzt eine ſyrupartige mit Kryſtallen von Kakodylſäure erfüllte Maſſe, die ſich deſto ſchwieriger mit Sauerſtoff verbindet, je mehr die Kryſtalle zunehmen. Selbſt wenn man die Flüſſigkeit bis 70° erhitzt, und mehrere Tage lang einen ununterbrochenen Strom Sauerſtoff hindurchleitet, gelingt es nicht, ſie ganz in Kryſtalle zu verwandeln. Löst man dieſe zähe Maſſe in Waſſer auf, und unterwirft man die Auflöſung der Deſtillation, ſo geht zuerſt nach Kakodyloxyd riechendes Waſſer, und darauf, wenn die Temperatur bis ungefähr 120° geſtiegen iſt, eine ölartige, in Waſſer ſehr ſchwer lösliche Flüſſigkeit über, die über Aetzbaryt getrocknet und bei Ausſchluß der Luft der Deſtillation unterworfen, das reine Parakakodyloxyd darſtellt.

Die Bildung dieſer Verbindung erklärt ſich daraus, daß die durch directe Oxydation aus dem Kakodyloxyd gebildete Kakodylſäure mit dem Oxyde zu einer ſalzartigen Verbindung zuſammentritt, die in Waſſer löslich iſt, kräftiger der Oxydation widerſteht und bei 130° wieder in ihre Beſtandtheile zerfällt; nur erhält man dann ſtatt des Kakodyloxydes eine iſomeriſche Verbindung. Deſtillirt man hingegen bei derſelben Temperatur phosphorſaures Kakodyloxyd, ſo bekommt man das ſelbſtentzündliche Oxyd mit allen ſeinen Eigenſchaften unverändert wieder.

Das Parakakodyloxyd beſteht aus:

C_8	305,74	21,52
H_{12}	74,88	5,27
As_2	940,08	66,17
O	100,00	7,04
	1420,70	100,00.

Das Parakakodyloxyd hat viele Eigenſchaften mit dem Kakodyloxyd gemein, unterſcheidet ſich aber von dieſem weſentlich dadurch, daß es an der Luft nicht im mindeſten raucht, und dabei nur ſehr ſchwierig ohne merkliche Erhitzung in Kakodylſäure übergeht.

Erytrarſin. Dieſes bildet ſich als ſecundäres Produkt bei der Darſtellung des Kakodylchlorürs; auch ſetzt es ſich aus dem einmal unter Waſſer deſtillirten Kakodyloxyd ab. Beim Hindurchleiten der Dämpfe von Kakodyl oder Kakodyloxyd durch

ſchwach erhitzte Röhren, ſo wie bei der unvollkommenen Verbrennung dieſer Stoffe erzeugt es ſich in größerer Menge, iſt aber, auf dieſem Wege erhalten, ſtets mit metalliſchem Arſenik verunreiniget, von dem es ſich nicht trennen läßt. Bei der Behandlung von 100 Grammen Kakodyloxyd mit concentrirter Salzſäure ſetzte ſich unter Bildung von Kakodylchlorür ein ziegelrother flockiger Niederſchlag ab, der nach den Abdeſtilliren der Chlorverbindung in der Retorte zurückblieb. Dieſer Niederſchlag von Erytrarſin, der ſich während der Deſtillation zu dichteren Maſſen vereiniget und dunkler wird, kann durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol gereiniget werden. Es iſt nicht nöthig, dabei den Luftzutritt abzuhalten, und die Subſtanz im luftleeren Raume zu trocknen, um eine Oxydation zu verhüten.

Das auf dieſe Art bereitete Erytrarſin iſt eine ins Stahlblaue ſpielende, dunkelrothe, faſt geruchloſe Maße, die nicht die geringſte Spur von Kryſtalliſation zeigt. Sie läßt ſich leicht zu einem ziegelrothen Pulver zerreiben, das an der Luft nur langſam zerſetzt wird und ſich dabei mit einem weißen Pulver von arſeniger Säure bedeckt. Alkohol, Aether und Waſſer löſen den Stoff nicht auf; ſelbſt ätzendes Kali iſt ohne Einwirkung darauf. In concentrirter nicht rauchender Salpeterſäure dagegen iſt er unter Zerſetzung leicht auflöslich. Rothe rauchende Säure bewirkt eine mit Feuererſcheinung begleitete Oxydation. An der Luft erhitzt, verbrennt das Erytrarſin ohne Rückſtand mit einer fahlen Arſenickflamme. In einer Glasröhre erhitzt, ſtoßt es kakodylartig riechende Dämpfe aus, und ſetzt unter Zurücklaſſung von Kohle arſenige Säure und einen Arſenikring ab.

Das Erytrarſin beſteht aus:

C_8	305,74	8,73
H_{12}	74,88	2,14
As_6	2820,24	80,56
O_3	300,00	8,57
	3500,86	100,00.

3996. Werfen wir nun einen Blick auf die in dieſem Kapitel abgehandelten Verbindungen, und verſuchen wir uns davon eine theoretiſche Vorſtellung zu machen, ſo ſehen wir deutlich, daß das Kakodyl ein dem Ammonium und dem als Radikal des Alkohols und der Aetherarten angeſehenen Aethyl ganz

ähnlicher Körper iſt. Nur haben wir hier ſtatt $C_8\ H_{10}$ eine Verbindung von $C_8\ H_8$, worin H_2 durch ein dem Amid $Az_2\ H_4$ analoges Arſeniamid $\begin{matrix} As_2\ H_4 \\ As_2\ H_4 \end{matrix}$ erſetzt iſt. Bei dieſer Vorausſetzung iſt das Kakodyl ein Körper des nämlichen Typus wie das Aethyl; das Kakodyloxyd entſpricht dem Aether; das Chlorür dem Chlorwaſſerſtoff-Aether, ꝛc.

$C_8\ H_{10}$ Aethyl . . . $\left.\begin{matrix} C_8\ H_8 \\ As_2\ H_4 \end{matrix}\right\}$ Kakodyl.

$C_8\ H_{10}\ O$ Aether . . . . $\left.\begin{matrix} C_8\ H_8 \\ As_2\ H_4 \end{matrix}\right\}$ O Kakodyloxyd.

$C_8\ H_{10}.Ch_2$ Chlorwaſſerſtoff-Aether . . . $\left.\begin{matrix} C_8\ H_8 \\ As_2\ H_4 \end{matrix}\right\}$ Ch_2 Kakodylchlorür.

Daraus geht hervor, daß die Eſſigſäure der Kakodylreihe zur Formel hätte:

$$\left.\begin{matrix} C_8\ H_6 \\ As_2\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4,$$

und daß die Formel der Kakodylſäure der Alkoholreihe wäre:

$$C_8\ H_{12}\ O_4.$$

Dieſe beiden Säuren können ſicherlich durch gehörig geleitete Verſuche erhalten werden, wenn, wie man annehmen kann, die Kakodylſäure Bunſens nicht der Eſſigſäure analog iſt, denn im entgegengeſetzten Falle müßte in der Analyſe ein Fehler von H_4 angenommen werden, was unmöglich iſt.

Es bleibt nun noch die Wirkung wirklicher Subſtitutionen auf das Kakodyl und ſeine Verbindungen zu ſtudiren übrig. Die Vergleichung der Einwirkung des Chlors, Broms, Jods auf den Chlorwaſſerſtoffäther und das Kakodylchlorür, auf das Bromür oder Sulfür dieſes Radikals würde Gelegenheit zu einer Zahl ſehr intereſſanter Beobachtungen geben.

Ebenſo würde eine Vergleichung des Kakodyloxydes mit dem Aether in Hinſicht auf ähnliche Reactionen ohne allen Zweifel wichtige Beziehungen darbieten.

Man kann dieſe Unterſuchungen mit Vertrauen dem Scharfſinn und der Ausdauer Bunſens überlaſſen, dem die Chemie

für den Eifer, den er bei den in dieſem Kapitel mitgetheilten Unterſuchungen gezeigt hat, ſo viel zu danken hat.

Ihm bleibt auch noch die Löſung einer ſonderbaren Frage übrig, nämlich die über die Exiſtenz von, den ätherſchwefelſauren Salzen analogen Doppelſalzen des Kakodyls, deren Entdeckung außerdem zu jener des Kakodylalkohols führen würde:

$$\left.\begin{matrix} C_8\ H_8 \\ As_2\ H_4 \end{matrix}\right\} O + H_2\ O.$$

VII. Kapitel.

Harze.

3997. Die Harze ſind Produkte, welche man faſt in allen Pflanzen findet; in einigen in beinahe unbedeutender Menge; in anderen hingegen in ſo beträchtlicher Quantität, daß man ſie daraus theils für die Bedürfniße der Künſte und Gewerbe, theils zum mediciniſchen Gebrauche gewinnt.

In dieſem Kapitel werden wir nur von den letzteren handeln und die ſo beträchtliche Zahl harziger Subſtanzen, die man aufzählen könnte, deren Eigenſchaften aber noch zu wenig gekannt ſind, bei Seite laſſen.

Zur Gewinnung der Harze kann man zwei verſchiedene Verfahrungsarten anwenden. Die erſtere beſteht in einer directen Gewinnung aus den Bäumen oder Sträuchern, worin ſie enthalten ſind; das Harz fließt freiwillig aus, entweder mittelſt zufälliger Oeffnungen, oder durch Einſchnitte, die man in den Baum macht und die durch die Rinde bis in das Holz dringen müſſen. Auf dieſe Weiſe fließt kein reines Harz aus, ſondern ein Gemenge von Harz und flüchtigem Oel in verſchiedenen Verhältnißen. Während der warmen Jahreszeit iſt dieſes Gemeng flüſſig genug, um aus dieſen Oeffnungen fließen zu können; beim Austritt aus denſelben wird es nach und nach hart, indem das Oel verdampft oder ſich theilweiſe verharzt. Kocht man endlich das vorhergehende Gemenge mit Waſſer, bis dieſes nichts Flüchtiges mehr aufnimmt, ſo erhält man das Harz frei von aller öligen Subſtanz.

Die zweite Verfahrungsart beſteht darin, das man die mit Harz angefüllte holzige Subſtanz in hinlänglich kleine Stücke zerſchneidet und mit ſtarkem Alkohol auskocht, welcher das Harz

nebſt einigen anderen Stoffen auflöst. Unterwirft man dieſe Auflöſung einer vorſichtigen Deſtillation, ſo gewinnt man wieder einen Theil des Alkohols und das geſchmolzene Harz vereiniget ſich mitten im Waſſer.

Wie auch das Verfahren zur Gewinnung ſein möge, im allgemeinen beſitzen die Harze folgende Eigenſchaften: Im reinen Zuſtande haben ſie einen nur wenig merklichen Geſchmack und Geruch. Sie ſind beinahe immer durchſcheinend, ſelten farblos, ſondern gelb oder braun gefärbt; nur eine geringe Zahl davon beſitzt eine grünlich blaue Farbe. Sie kryſtalliſiren ſelten und in dieſem Falle ſind ihre Formen nie deutlich beſtimmt. In Waſſer ſind ſie alle unauflöslich, die meiſten hingegen löſen ſich in Alkohol, Aether, den fetten und flüchtigen Oelen.

Die chemiſche Conſtitution der Harze iſt der Gegenſtand einiger ſehr leicht zu begreifender Hypotheſen geweſen, welche die Chemiker, beſonders nach den intereſſanten Verſuchen Bonaſtres über die Scheidung dieſer Körper in verſchiedene unmittelbare Stoffe darüber aufgeſtellt haben.

In der That, indem die Harze bei der Deſtillation eine gewiße Menge eines flüſſigen Kohlenwaſſerſtoffes liefern und als Rückſtand einen oder mehrere ſauerſtoffhaltige harzige Stoffe geben; indem man dann beobachtet, daß von dieſen Stoffen diejenigen reicher an Sauerſtoff ſind, welche die Rolle einer Säure ſpielen, als jene, die ſich neutral verhalten; indem man ſich endlich von der elementaren Zuſammenſetzung dieſer verſchiedenen Körper Rechenſchaft gibt, ſo gelangt man zu dem Schluße, daß der zum Ausgangspunkt gewählte Kohlenwaſſerſtoff ſich in eine Säure verwandelt, wenn er zwei Molekule Sauerſtoff aufnimmt, während er mit einer geringeren Menge Sauerſtoff ein neutrales Harz bildet.

So wird man, indem das Terpentinöl $C_{40}\ H_{32}$ iſt, z. B. das Colophonium nach H. Roſes Meinung durch $C_{80}\ H_{64}\ O_4$ ausdrücken müſſen.

Laurent hat indeſſen beobachtet, daß die Analyſen des Colophoniums und jene der daraus erhaltenen Sylvinſäure und Pininſäure weniger Waſſerſtoff geben, als Roſes Formel erfordern würde, und daß die Zuſammenſetzung dieſer Körper

beſſer durch $C_{80} H_{60} O_4$ ausgedrückt wird. Die Analyſen von Blanchet und Sell, jene von Trommsdorff und die, welche ich ſelbſt gemacht habe, machen einen Waſſerſtoffverluſt im Moment der Umwandlung des Terpenthinöles in Colophonium wahrſcheinlich. Roses Formel würde 10,3 Waſſerſtoff verlangen, jene von Laurent 9,9 und der Verſuch giebt nicht mehr als 9,8. So viel habe ich wenigſtens erhalten bei der Analyſe des Colophoniums und des auflöslichen Harzes aus canadiſchem Balſam.

Uebrigens kann man, ohne ſich vom Verſuche zu entfernen, annehmen, daß die Formel des Colophoniums durch $C_{80} H_{60} O_5$ ausgedrückt werde. Jedenfalls erfordert aber dieſer Gegenſtand neue Unterſuchungen, doch bleibt es nicht weniger bewieſen, daß die Umwandlung des Kohlenwaſſerſtoffes $C_{80} H_{64}$ in Harz zu gleicher Zeit einen Verluſt an Waſſerſtoff und die Bindung von Sauerſtoff nothwendig macht.

Die Zuſammenſetzung der neutralen Harze iſt der Gegenſtand ähnlicher Schwierigkeiten geweſen, was durch das hohe Atomengewicht dieſer Körper und durch die Unmöglichkeit, daſſelbe zu beſtimmen, ſehr leicht begreiflich gemacht wird. Die Analyſen ſtimmen ziemlich allgemein mit der Formel $C_{80} H_{64} O_{\frac{3}{2}}$ überein, die auch durch $C_{80} H_{64} O + C_{80} H_{64} O_2$ ausgedrückt werden könnte. Aber in Beziehung auf die Geſchichte dieſer intereſſanten Körper bleibt ſo zu ſagen, noch alles zu thun übrig; ſie ſind beinahe iſomeriſch mit dem Choleſterin und dieſelbe Zuſammenſetzung habe ich wieder gefunden an den neutralen Harzen aus dem Arbol à Brea-Harz, Alouchi-, Elemi-, Anime-Harze, und Bouſſingault fand ebenſo das Harz von Ceroxylon andicola zuſammengeſetzt.

3998. Die Harze ſchmelzen beim Erwärmen; erhöht man die Temperatur über ihren Schmelzpunkt, ſo zerſetzen ſie ſich. Dabei brennen ſie an freier Luft mit mehr oder minder röthlicher Flamme und unter Verbreitung eines ſehr dicken Rauches. Werden ſie in verſchloſſenen Gefäßen der trocknen Deſtillation unterworfen, ſo geben ſie kohlenſtoffhaltige Gaſe, flüſſige Oele, welche aus Kohlenwaſſerſtoffen beſtehen und ternäre, aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff gebildete Verbindungen; dieſe Produkte beſitzen eine Zuſammenſetzung, welche mit der

Natur des angewandten Harzes wechſelt. Endlich erhält man als Rückſtand dieſer Deſtillation immer eine mehr oder minder beträchtliche Menge Kohle.

Der Sauerſtoff der Luft iſt in den meiſten Fällen ohne Einwirkung auf die Harze in der Kälte. Gleichwohl wird man weiter unten nähere Angaben finden, welche beweiſen, daß einige Harze aus der Luft Sauerſtoff abſorbiren und dadurch mehr oder weniger verändert werden. Schwefel und Phosphor können durch bloßes Zuſammenſchmelzen mit vielen Harzen verbunden werden.

Eine wäſſerige Auflöſung von Chlor entfärbt die gepulverten Harze größtentheils. Die Wirkung des waſſerfreien Chlors auf die Harze iſt noch ſehr ſchlecht ſtudirt und uns unbekannt.

Das Brom ſcheint darauf wie das Chlor zu wirken. Schwefelkohlenſtoff löst ſie im allgemeinen ziemlich leicht auf.

Die concentrirten Mineralſäuren zerſetzen die Harze bei Einfluß der Wärme und werden dabei ſelbſt zerſetzt. Concentrirte Schwefelſäure löst ſie in der Kälte ohne Veränderung mit rother oder brauner Farbe auf; aus dieſer Auflöſung wird durch Waſſer das Harz wieder präcipitirt. Erwärmt man aber ein Harz mit concentrirter Schwefelſäure, ſo entwickeln ſich ſchweflige Säure und Kohlenſäure, und man erhält als Rückſtand eine kohlige Subſtanz, gemengt mit einem anderen, von Hatchett beobachteten Stoff, den man ziemlich ungeeignet künſtlichen Gerbeſtoff genannt hat.

Salpeterſäure löst in der Wärme die Harze unter Entwicklung von Stickoxyd auf; bei dieſer Reaction wird das Harz zerſetzt und liefert Produkte, die nach der Zeit, bei welcher die Einwirkung aufhört, verſchieden ſind. Am Anfang bilden ſich Subſtanzen von harziger Natur, hierauf ein gelbbrauner, zäher, zum Theil in Waſſer und Alkohol löslicher Stoff. Bei gewißen Harzen erhält man zuletzt Oxalſäure.

Concentrirte Salzſäure löst die Harze in geringer Menge auf; ebenſo verhält ſich auch die Eſſigſäure. Dieſe Auflöſungen werden durch Waſſer präcipitirt.

Die meiſten Harze löſen ſich ſowohl in der Kälte als auch in der Wärme in ätzender Kali- und Natronlauge, und bilden Ver-

bindungen, welche wirkliche Salze ſind und worin das Alkali bisweilen vollſtändig neutraliſirt iſt. Dieſe Verbindungen ſtellen alſo wirkliche Reſinate oder harzſaure Salze dar. Das harzſaure Kali und Natron ſind im allgemeinen in Waſſer löslich. Der harzſaure Kalk, -Baryt und die harzſauren Verbindungen der Erden und Metalloxyde überhaupt ſind vollkommen unauflöslich und können durch doppelte Zerſetzung erhalten werden. Das Ammoniak verhält ſich nach Art der fixen Alkalien zu den Harzen. Bringt man fein gepulvertes Harz über Queckſilber in eine mit Ammoniakgas angefüllte Glocke, ſo wird das Gas abſorbirt, und es bildet ſich eine neutrale Verbindung, welche bald ſich in Waſſer löst, bald hingegen darin unlöslich iſt. Wäßeriges Ammoniak bewirkt dieſelben Erſcheinungen.

Man kennt bis jetzt keine ganz deutliche Verbindung eines Harzes mit einem Salze. Einige davon können ſich zwar in neutralen kohlenſauren und borſauren Alkalien auflöſen. Allein im erſteren Falle entſteht neutrales harzſaures und doppeltkohlenſaures Alkali; im zweiten Falle bildet ſich gleichfalls harzſaures Alkali und ein ſaures Borat.

Die rohen Harze enthalten beinahe immer ein flüchtiges Oel, welches davon weggeht, wenn man ſie mit Waſſer deſtillirt. Dieſes Oel beſteht gewöhnlich aus einem Kohlenwaſſerſtoff.

Der Rückſtand der Deſtillation enthält manchmal nur ein oder mehrere ſaure Harze. In vielen Fällen findet man aber darin auch ein neutrales Harz, welches Bonaſtre Unterharz genannt hat. Die ſauren Harze ſind im allgemeinen in kaltem Alkohol löslich, während das neutrale Harz viel weniger löslich iſt und die Anwendung kochenden Alkohols erfordert. Eine ſolche neutrale Subſtanz kommt vor in den Harzen des arbre à bray, Elemi, Alouchi, Anime, ꝛc.

Außerdem findet man bisweilen neben dem neutralen Harze Wachs, welches jenes begleitet und deſſen Trennung nicht ohne einige Schwierigkeit geſchieht. Die Analyſe des Palmwachſes kann als Beiſpiel einer ſolchen Unterſuchung dienen.

Die ſauren Harze ſind immer Gemenge mehrerer verſchiedener Harze, welche man durch Anwendung verſchiedener Auflöſungsmittel, wie des Alkohols, Aethers, der ätheriſchen Oele,

Kali- oder Natronlauge und auch durch eſſigſaures Bleioxyd und eſſigſaures Kupferoxyd von einander trennen kann.

Löst man gewiſſe ſaure Harze in Alkohol auf und gießt man eine alkoholiſche Auflöſung von eſſigſaurem Kupferoxyd hinzu, ſo wird manchmal ein Theil des Harzes präcipitirt, wodurch dieſer von einem anderen, in Auflöſung bleibenden geſondert werden kann. Der erhaltene Niederſchlag iſt manchmal auch theilweiſe löslich in anderen Löſungsmitteln und kann dadurch wieder in mehrere Stoffe zerlegt werden. Behandelt man ſie endlich mit ätzender Kali- oder Natronlauge, oder mit Ammoniak, ſo löſen ſich viele Harze nur theilweiſe auf, woraus man ſchließen muß, daß, wenn hierbei keine zerſetzende Einwirkung ſtatt gefunden hat, das urſprüngliche Harz wenigſtens zwei harzige Stoffe enthielt.

3999. Wir wollen die Harze in folgender Ordnung betrachten.

1°. Jene, welche bei der Deſtillation mit Waſſer ein flüchtiges Oel geben und als Rückſtand ein ſaures Harz oder vielmehr ein Gemenge mehrerer Harze mit ſauren Eigenſchaften hinterlaſſen. Zu dieſer Gruppe gehören die meiſten Terpenthine, der Copaivabalſam, ꝛc.

2°. Diejenigen, welche wie die Subſtanzen der vorhergehenden Gruppe ein flüchtiges Oel und ein oder mehrere ſaure Harze liefern, wenn man ſie mit Waſſer deſtillirt, aber außerdem auch noch ein neutrales, meiſtens kryſtalliſationsfähiges Harz enthalten. Wir wollen hieher das Arbol à Breaharz, Anime-, Elemiharz, ꝛc. ſtellen.

3°. Den Copal, Bernſtein, das Lack und überhaupt die Harze, welche bei der Deſtillation mit Waſſer kein flüchtiges Oel geben.

4°. Die harzigen Stoffe, welche außer den eigentlichen Harzen in Waſſer lösliche, dem Gummi analoge Produkte enthalten. Es ſind dieß die eigentlichen Gummiharze.

5°. Endlich die unter dem generiſchen Namen Balſame bekannten Verbindungen, welche auſſer einem flüchtigen Oele und ſauren Harzen auch Benzoëſäure oder Zimmtſäure, oder wenigſtens Stoffe, woraus ſich dieſe Säuren bilden können, enthalten.

Erſte Gruppe. Harze, welche bei der Deſtillation mit Waſſer ein flüchtiges Oel geben und als Rückſtand ein oder mehrere ſaure Harze hinterlaſſen.

4000. Terpenthin. **Térébenthine. Terebinthina.** So heißt das Weichharz, welches aus mehreren Pinus-Arten ausfließt. Seine phyſikaliſchen Eigenſchaften wechſeln wahrſcheinlich nach der Art, dem Alter des Baumes, der Zeit der Einſammlung und dem Klima; wenigſtens laſſen dieß die Unterſchiede zwiſchen den verſchiedenen Sorten vermuthen.

Bei den Alten wurde nur das von **Pistacia Terebinthus** erhaltene Harz ausſchließlich Terpenthin genannt; man ſagte damals Terpenthinharz, ſo wie man heut zu Tage Guajakharz ſagt; ſpäter aber iſt das Wort Terpenthin auch auf die von einer großen Zahl Coniferen erzeugten flüſſigen Harze ausgedehnt werden.

Guibourt, welcher einiges Licht auf die Unterſcheidung der Terpenthinſorten zu werfen verſucht hat, ſtellt ihre Charaktere auf folgende Weiſe zuſammen:

Cypriſcher Terpenthin oder Terpenthin von Chios. **Térébenthine de Chio. Terebinthina pistacina seu cypria.** Dieſe von Pistacia Terebinthus gewonnene Sorte iſt trübe, beinahe undurchſichtig, ſehr dick und beinahe feſt, grünlich grau oder grünlich gelb, von ſchwachem Fenchel- oder Elemigeruche und von aromatiſchem Geſchmacke ohne alle Bitterkeit und Schärfe. Bei der Behandlung mit rectificirtem Weingeiſt hinterläßt ſie einen unauflöslichen, harzigen, klebrigen Rückſtand.

Venetianiſcher Terpenthin. **Térébenthine du mélèze ou de Venise. Terebinthina veneta seu laricina.** Er hat Honigconſiſtenz, iſt zähe und außer der heißen Jahreszeit ſchwerflüſſig; er iſt gleichförmig trüblich, von wenig deutlicher grünlich gelber Farbe, von durchdringendem, etwas unangenehmem Geruche und bitterlich ſcharfem, erhitzendem Geſchmacke. Er trocknet ſehr wenig ein und behält an der Luft lange ſeine Conſiſtenz; durch $\frac{1}{16}$ gebrannter Magneſia wird er nicht feſt; in Alkohol löst er ſich ganz auf.

Straßburger Terpenthin. **Térébenthine du sapin. Terebinthina abietina seu argentoratensis.** Er iſt trübe, wird aber in der Ruhe oder beim Filtriren vollkommen durchſichtig; ſehr flüſſig; von ſehr angenehmem citronenähnlichem Geruche, und ziemlich ſcharfem und bitterem Geſchmacke; an der Luft trocknet er ziemlich ſchnell und wird auf der Oberfläche feſt; ebenſo wird er durch $\frac{1}{16}$ gebrannter Magneſia hart. In Alkohol iſt er nicht ganz löslich. Die anfangs trübe und milchige Auflöſung klärt ſich nach und nach und ſetzt dabei ein körniges, unlösliches Harz ab.

Canadiſcher Balſam oder -Terpenthin. **Baume du Canada, térébenthine de l'abies balsamea. Balsamum canadense, terebinthina canadensis seu balsamea.** Dieſer iſt flüſſig, vollkommen durchſichtig, bisweilen trüblich, aber dann in der Ruhe vollkommen durchſichtig werdend; im friſchen Zuſtande beinahe farblos, aber mit der Zeit eine goldgelbe Farbe annehmend; von ſtarkem, eigenthümlichem, ſehr angenehmem Geruche, etwas bitterlich ſcharfem Geſchmacke; ſehr trocknend und auf der Oberfläche feſt und brüchig werdend, ſelbſt in verſchloſſenen Flaſchen, wenn ſie zum Theil ausgeleert ſind; in Alkohol ſehr unvollkommen löslich.

Weißes Pech. **Térébenthine de l'Epicea ou poix de Bourgogne. Pix alba s. burgundica.** Feſt, aber doch fließend; ſehr klebrig, undurchſichtig, und von fahlgelber Farbe; von ſtarkem und balſamiſchem Geruche und von ſüß-aromatiſchem, nicht bitterem Geſchmacke; in Alkohol nicht vollſtändig löslich.

Künſtliches Pech von **Pinus maritima. Poix factice du pin maritime.** Beinahe weiß oder blaß, gelb, feſt, fließend, aber trocken und auf der Oberfläche brüchig werdend. Es hat einen bitteren, ſehr ausgezeichneten Geſchmack und einen ſtarkem, dem des gemeinen Terpenthins oder ſeines Oeles ähnlichen Geruch. In Weingeiſt iſt es ganz auflöslich.

Franzöſiſcher gemeiner Terpenthin. **Térébenthine de Bordeaux. Terebinthina pinea.** Dick, klümperig und ſich in zwei Schichten trennend, in eine durchſichtige, gefärbte und in eine körnige, conſiſtente und undurch-

ſichtige. Bisweilen beſteht er ganz aus einer körnigen, conſiſtenten und undurchſichtigen Maſſe, von ſtarkem, unangenehmem Geruche und ſcharfem, bitterem Geſchmacke; an der Luft ſehr trocknend, auch durch Magneſia feſt werdend; in Alkohol ganz löslich.

Wir wollen nun einige dieſer Varietäten näher betrachten.

4001. Gemeiner Terpenthin. Er wird durch Einſchnitte aus der gemeinen Fichte (Pinus sylvestris) und Tanne (Pinus Abies) erhalten. Er iſt zähe, dick, nicht durchſichtig, gelblichgrau und beſitzt einen ſchwachen Geruch und einen bitteren, brennenden Geſchmack. Dieſe Terpenthinſorte beſteht nach Unverdorben aus einem flüchtigen Oele und zwei ſauren Harzen, die wir im fünften Bande unter den Namen Sylvinſäure und Pininſäure beſchrieben haben. Die relative Menge dieſer beiden Harze iſt ſogar im Terpenthin, der aus dem nämlichen Baume kommt, verſchieden. Die Menge des flüchtigen Oeles wechſelt von 5 bis 25 Procent vom Gewicht des Terpenthins. Um dieſe verſchiedenen Stoffe von einander zu trennen, wird der Terpenthin mit Waſſer deſtillirt, bis dieſes kein Oel mehr mitnimmt; man trocknet hierauf den Rückſtand und erſchöpft ihn mit Alkohol von 0,72, welcher die Pininſäure auflöst und die Sylvinſäure zurückläßt. Außer der Pininſäure enthält der Alkohol auch noch eine gewiſſe Menge eines indifferenten Harzes aufgelöst, welches man dadurch abſcheidet, daß man in die Auflöſung beider Harze eine gleichfalls alkoholiſche Auflöſung von eſſigſaurem Kupferoxyd ſo lange gießt, bis ſich kein Niederſchlag mehr bildet. Durch Abdampfen der filtrirten Flüſſigkeit und Behandeln des Rückſtandes mit Waſſer erhält man das indifferente Harz.

Der Terpenthin, welcher ſo lange der Luft ausgeſetzt wird, bis er zu erhärten anfängt, enthält mehrere Subſtanzen, die man im friſchen Terpenthin nicht antrifft. Um dieſe verſchiedenen Produkte zu trennen, löst man das hartgewordene Fichten- oder Tannenharz in Aether auf, und digerirt dieſe Löſung mit gepulvertem eſſigſaurem Kupferoxyd. Die Flüſſigkeit wird grün und enthält Verbindungen des Kupferoxydes mit Harzſäuren aufgelöst, während eine der erzeugten Verbindungen ſich mitten unter dem nicht gelösten eſſigſauren Kupferoxyd abſetzt. Wird dieſer Abſatz mit Aether und hierauf mit Waſſer, welches

das eſſigſaure Kupferoxyd auflöst, ausgewaſchen, ſo erhält man eine harzſaure Verbindung, welche, wenn ſie in mit Salzſäure angeſäuertem Alkohol aufgelöst wird, durch Präcipitation mit Waſſer ein beſonderes Harz liefert.

Die ätheriſche Auflöſung gibt beim Verdampfen ein Gemeng von ſylvinſaurem und pininſaurem Kupferoxyd, welches man mit Alkohol von 0,72 und hierauf zur Trennung der harzſauren Verbindungen mit waſſerfreiem Alkohol behandelt. Die Löſung in Alkohol von 0,72 enthält ein indifferentes Harz, wovon wir ſchon geſprochen haben. Kaltes ätzendes Ammoniak trennt ſeinerſeits dieſes Harz in zwei andere, wovon das eine in Petroleum auflöslich, das andere aber darin unlöslich iſt.

4002. Venetianiſcher Terpenthin. Er wird aus **Pinus Larix** gewonnen, und kommt aus Steyermark, Ungarn, Tyrol und der Schweiz. Er iſt klar, durchſichtig, farblos oder ſchwach gelblich und von Honigconſiſtenz. Sein Geruch iſt unangenehm, ſein Geſchmack bitter und brennend. Er iſt zähe, ſelbſt wenn er lange in ſchlecht verſchloſſenen Gefäßen aufbewahrt wird, und erhärtet erſt ſehr ſpät. Bei der Deſtillation liefert er 18 bis 25 Procent Oel. Dieſe Terpenthinſorte löst ſich langſam, aber in allen Verhältnißen und ohne Rückſtand in Alkohol.

Wird Terpenthin mit einer gehörigen Menge Kalilauge behandelt, ſo löst er ſich auf. Die Auflöſung iſt gelblich braun, und hat einen balſamiſchen, bitteren, keineswegs alkaliſchen Geſchmack. Dieſe alkaliſche Verbindung löst ſich auch leicht in Waſſer auf, ſetzt man aber kohlenſaures oder ätzendes Kali in Ueberſchuß hinzu, ſo ſcheidet ſich die Verbindung des Terpenthins mit dem Kali auf der Oberfläche der Lauge als eine klare, gelbbraune, ſcharf alkaliſch ſchmeckende Flüſſigkeit ab.

Aetznatron verhält ſich zum Terpenthin auf gleiche Weiſe wie Aetzkali; Ammoniak hingegen zeigt dazu ein ganz verſchiedenes Verhalten. Im concentrirten Zuſtande wirkt dieſes Alkali wenig auf Terpenthin, iſt aber das Ammoniak etwas verdünnt, ſo löst es davon den größten Theil mit gelbbrauner Farbe auf; der nicht gelöste Theil bildet eine gallertartige Maße. Beim Erkalten geſteht das Ganze zu einer ähnlichen Maße, während ſich eine braune Flüſſigkeit abſcheidet, die abge-

goßen werden kann. Wird die Maße mit dem 40 bis 50fachen Gewichte Waſſers vermiſcht und umgerührt, ſo bildet ſie eine milchähnliche Flüſſigkeit, welche nach 12 Stunden zu einer weichen, weißen Gallerte geſteht. Wird dieſe auf ein Filtrum gelegt, ſo fließt davon eine klare, gelbe Flüſſigkeit ab, welche durch eine Säure zerſetzt wird und ein Harz fallen läßt, welches kein ätheriſches Oel mehr enthält. Nach dem Trocknen bei gelinder Wärme bildet dieſes Harz eine weiße, poröſe, zerreibliche Maſſe mit erdigem Bruche. Beim Kochen mit Waſſer entweichen daraus nur Spuren von flüchtigem Oel, die durch den Geruch wahrgenommen werden können; während des Kochens ſchmilzt das Harz und gleicht nach dem Erkalten dem gewöhnlichen Colophonium. Der gallertartige Theil zieht ſich in dem Maaſe zuſammen, als ſich die flüſſige Verbindung davon abſcheidet. Er beſteht aus einer Verbindung des Ammoniaks mit einem beſonderen Harze und mit Terpenthinöl. Das durch Deſtillation vom Oel befreite Harz erſtarrt beim Erkalten, wird hart, gelblich braun, und gleicht dann viel dem vorhergehenden Harze, von dem es ſich aber doch durch ſeine leichte Auflöslichkeit in Steinöl unterſcheidet.

Reibt man Terpenthin mit $\frac{1}{10}$ ſeines Gewichtes Magneſia zuſammen, ſo verbinden ſich dieſe beiden Körper allmählig zu einer Maſſe, die nach 7 bis 8 Tagen feſt wird. Man hat dieſe Verbindung empfohlen, um das Terpenthinöl in ſehr bequemer Form als innerliches Heilmittel anzuwenden.

Der friſche venetianiſche Terpenthin enthält nach **Unverdorben**:

1°. Ein flüchtiges, leicht deſtillirbares Oel.

2°. Ein weniger leicht deſtillirbares Oel, welches ſich leicht verharzt.

3°. Bernſteinſäure, die man in dem Waſſer aufgelöst findet, womit man den Terpenthin zur Verflüchtigung des ätheriſchen Oeles gekocht hat.

4°. Drei verſchiedene Harze.

4003. **Straßburger Terpenthin.** Dieſer Terpenthin wird aus **Abies pectinata** erhalten. Man muß daran den canadiſchen Terpenthin, welcher aus **Abies balsamea** gewonnen wird, und den Terpenthin aus den Vogeſen, der von

Abies excelsa kommt, reihen. Er iſt blaßgelb, durchſichtig, flüſſiger als der vorhergehende und von angenehmem Geruche. Nach Caillot enthält er ein flüchtiges Oel, welches durch Deſtillation mit Waſſer davon getrennt werden kann. Als Rückſtand bleibt eine harzige Maſſe, aus der kochendes Waſſer eine kleine Menge Bernſteinſäure auflöst. Aus dieſer harzigen Maſſe hat Caillot ferner eine neue Subſtanz abgeſchieden, welche er Abietin nennt, und welche ſich aus der alkoholiſchen Löſung beim freiwilligen Verdunſten als Kryſtalle abſetzt, die die Form verlängerter, faſt rektangulärer Pyramiden haben. Das Abietin iſt geruchlos und beinahe geſchmacklos. Es iſt ſehr ſchmelzbar und im geſchmolzenen Zuſtande farblos, klar und von der Conſistenz eines fetten Oeles. Nach dem Erſtarren ſieht es weiß, undurchſichtig und kryſtalliniſch aus. Es iſt unlöslich in Waſſer, löst ſich aber leicht in Alkohol, beſonders bei der Kochhitze. Es iſt löslich in Aether, Steinöl und concentrirter Eſſigſäure, und kryſtalliſirt beim Verdunſten dieſer Löſungsmittel. Kalilauge iſt ohne Einwirkung darauf. Dieſe Subſtanz wird durch Behandlung des vom Oel durch Deſtillation mit Waſſer befreiten Harzes mit abſolutem Alkohol erhalten, welcher ein neutrales Harz ungelöst läßt. Die alkoholiſche Auflöſung, welche das Abietin mit einem ſauren Harze enthält, giebt durch Verdunſtung eine Harzmaſſe, die man mit der doppelten Gewichtsmenge einer Löſung von kohlenſaurem Kali kochen läßt. Man gießt hierauf die alkaliſche Flüſſigkeit ab und verdünnt das zurückbleibende harzſaure Kali mit der 25 bis 30fachen Gewichtsmenge reinen Waſſers; in der Ruhe ſetzt ſich das Abietin in kryſtalliniſcher Form ab.

Nach Caillot wäre die Säure, welche im Terpenthin der Abies-Arten vorhanden iſt, eine beſondere; er nennt ſie Abietinſäure.

Dieſe Säure ſchmeckt ſchwach bitter und röthet in der Wärme die Lackmustinctur.

Sie ſchmilzt bei 55° und vereiniget ſich zu durchſichtigen Kügelchen, welche das Anſehen des Colophoniums haben.

In Alkohol und Aether löst ſie ſich in jedem Verhältniß auf; durch Waſſer wird ſie aus dieſen Auflöſungen als eine gelbliche pechartige Maſſe ausgeſchieden.

Sie löſt ſich auch in jedem Verhältniße in Steinöl auf und ſcheidet ſich daraus in kryſtalliniſcher Geſtalt ab. Dieſe Löſung wird durch Waſſer nicht getrübt.

Die Abietinſäure verliert bei ihrer Verbindung mit Baſen eine gewiſſe Menge Waſſer, welche ungefähr 5 Proc. beträgt.

Der abietinſaure Baryt ſoll enthalten:

Waſſerfreie Säure	100
Baryt	40.

Das ätheriſche Terpenthinöl von **Abies pectinata** und **excelsa** beſitzt einen angenehmen aromatiſchen Geruch. Sein Geſchmack iſt erwärmend, ohne Schärfe. Das ſpecifiſche Gewicht dieſes Oeles wechſelt nach der **Abies**-Art, woraus der Terpenthin gewonnen worden iſt.

Als das Oel einer anhaltenden Kälte von — 20° ausgeſetzt wurde, hat es kein Anzeichen einer kryſtalliſirbaren Subſtanz gegeben.

Das neutrale unauflösliche Harz ſcheint dieſelbe Subſtanz zu ſeyn, die ich ſchon mit dem Namen **Unterharz** bezeichnet habe.

Es iſt in den verſchiedenen **Abies**-Arten wenig verſchieden, indeſſen kann es nicht leicht rein erhalten werden.

Es iſt weiß, pulverig, ohne deutliche kryſtalliniſche Form, hart, rauh und trocken anzufühlen, geſchmacklos, ohne Wirkung auf Lackmus, beim Reiben nicht phosphorescirend, unauflöslich in kaltem Alkohol von 40°, Steinöl und alkaliſchen Laugen.

Die Zuſammenſetzung des Straßburger Terpenthins und desjenigen aus den Vogeſen iſt übrigens nach **Caillot** folgende:

	Straßburger Terpenthin.	Terpenthin aus den Vogeſen.
Flüchtiges Oel	35,70	34,5
Abietin	10,85	11,5
Abietinſäure	46,39	45,4
Unterharz	6,20	7,4
Wäſſeriges Extrakt und Bernſteinſäure	0,86	1,2
	100,00	100,0.

4004. Franzöſiſcher gemeiner Terpenthin. Térébenthine de Bordeaux. Bei einer Unterſuchung des Terpenthins aus Pinus maritima, welche in der Gegend von Bordeaux wächst, hat Laurent eine große Menge eines in dünnen geraden Prismen kryſtalliſirenden Harzes erhalten, welches ſaure Eigenſchaften beſitzt und Pimarſäure genannt worden iſt.

Dieſe Säure iſt ungefärbt; ſie ſchmilzt bei 125° und bildet beim Erſtarren eine farbloſe, durchſichtige, glasartige Maſſe. Sie kryſtalliſirt in geraden Prismen, während die Sylvinſäure nach Unverdorben rhombiſche Prismen bildet. Die Pimarſäure iſt übrigens mit der Sylvinſäure iſomer.

Die kryſtalliſirte Säure erfordert die zehnfache Gewichtsmenge Alkohols zur vollſtändigen Auflöſung, während ſich die geſchmolzene Säure in einem dem ihrigen gleichen Gewicht dieſer Flüſſigkeit auflöst; in dieſer Auflöſung geht ſie aber bald wieder in den früheren Zuſtand zurück und ſetzt ſich in kryſtalliniſcher Form ab. Die Pimarſäure kann in einem luftleeren Apparat deſtillirt werden, ohne eine Veränderung in ihrer Zuſammenſetzung zu erleiden, und das übergehende Produkt gleicht der Pimarſäure ſelbſt vollkommen. Allein es ſcheidet ſich aus ſeiner alkoholiſchen Löſung in dreiſeitigen Tafeln ab, und das Bleiſalz kryſtalliſirt in vierſeitigen Prismen, während das pimarſaure Bleioxyd nicht kryſtalliſirt. Laurent hat dieſes Produkt Pyromarſäure genannt.

4005. Mekkabalſam. Baume de la Mecque. Balsamum de Mecca. Er wird in Judäa und Egypten aus Amyris giliadensis und Amyris Opobalsamum gewonnen. Man erhält ihn durch Einſchnitte in dieſe Sträucher. Er iſt hellgelb, ſehr flüſſig und beſitzt einen angenehmen Geruch, welcher zugleich an den des Salbei und der Citronen erinnert.

Nach der Analyſe von Trommsdorff enthält der Mekkabalſam ein flüchtiges Oel, ein in Alkohol lösliches hartes Harz, ein in Alkohol unauflösliches Weichharz und Spuren eines bitteren Farbeſtoffes.

Das flüchtige Oel iſt flüſſig, farblos, und beſitzt einen angenehmen Geruch und ſcharfen Geſchmack. Es löst ſich in Alkohol, Aether, ätheriſchen und fetten Oelen. Schwefelſäure

löst es mit dunkelrother Farbe; durch Waſſer wird es aus dieſer Löſung im verharzten Zuſtande präcipitirt. Salpeterſäure verharzt es ebenfalls.

Das auflösliche Harz iſt honiggelb, durchſichtig, brüchig; ſein ſpecifiſches Gewicht iſt 1,333. Bei einer Wärme von 44° wird es weich und bei 90° ſchmilzt es vollſtändig. Alkohol und Aether löſen es in der Kälte ſchwierig, in der Wärme aber ſehr leicht auf. Ebenſo löst es ſich in fetten und flüchtigen Oelen. Durch Salpeterſäure und Schwefelſäure wird es in der Wärme verändert. Mit Alkalien ſcheint es ſich nicht zu verbinden.

Das Weichharz iſt braun und ſehr klebend. Es iſt geruchlos und geſchmacklos; nach dem Austrocknen ſchmilzt es bei 112°. Es iſt unauflöslich in waſſerfreiem und waſſerhaltigem Alkohol, löst ſich aber in fetten und flüchtigen Oelen leicht auf. Die Alkalien haben keine Einwirkung darauf.

Der Meckabalſam iſt früher in der Medicin angewendet worden. Die Türken gebrauchen ihn innerlich als ſtärkendes Heilmittel.

4006. Sandarak. **Sandaraque. Sandaraca.** Er wird in den warmen Ländern aus dem Wachholderſtrauch, **Juniperus communis**, und nach Desfontaines aus **Thuja articulata**, welche in der Barbarei wächſt, gewonnen. Im Handel kommt er in kleinen, blaßgelben, durchſcheinenden, harten und ſpröden Körnern vor, welche zwiſchen den Zähnen nicht weich werden. Der Geſchmack des Sandaraks iſt bitter und balſamiſch, ſein Geruch ſchwach terpenthinartig. Sein ſpecifiſches Gewicht wechſelt zwiſchen 1,05 und 1,09. Er iſt leicht ſchmelzbar und in Alkohol vollſtändig auflöslich. Schwefelſäure, Salpeterſäure und Alkalien verhalten ſich dazu, wie zu den Harzen im Allgemeinen.

Nach der Analyſe von Unverdorben beſtünde der Sandarak aus drei Harzen, welche auf folgende Weiſe von einander getrennt werden. Man löst den Sandarak in waſſerfreiem Alkohol und ſetzt zu dieſer Auflöſung eine Löſung von Kalihydrat; es präcipitirt ſich harzſaures Kali und die an einem kühlen Orte ſich ſelbſt überlaſſene Flüſſigkeit läßt allmählig eine neue Menge dieſer Verbindung fallen. Im Alkohol bleiben

zwei andere Harze gleichfalls an Kali gebunden aufgelöst, welche harzſauren Verbindungen durch verdünnte Salzſäure zerſetzt werden. Man waſcht und trocknet das Gemeng der beiden Harze, die mittelſt Alkohol von 0,67, der das eine auflöst und das andere zurückläßt, getrennt werden können.

Der Sandarak wird zu Pflaſtern, Salben, Räucherpulver und Firnißen gebraucht. Auf Papier eingerieben, verhindert er das Fließen der Tinte auf demſelben, ſelbſt wenn die Oberfläche durch das Radirmeſſer weggekratzt worden iſt.

Zweite Gruppe. Harze, welche außer einem flüchtigen Oel und einem ſauren Harze ein neutrales kryſtalliſirbares Harz liefern.

Aus den Harzen dieſer Gruppe hat Bonaſtre die wirklich intereſſante Subſtanz gewonnen, welche er Unterharz genannt hat. Dieſes Produkt kryſtalliſirt in ſeidenartigen Nadeln, welche beim Reiben ſehr elektriſch werden und phosphoresciren, wenn ſie ganz rein ſind. Es gehen dem Unterharz die ſauren Eigenſchaften ab, welche man an den eigentlichen Harzen findet.

Es löst ſich in kochendem Alkohol auf und ſcheidet ſich daraus beim Erkalten wieder ab. Von Aether, flüchtigen und fetten Oelen wird es auch aufgelöst. Manchmal iſt das Unterharz von Wachs begleitet, wovon es ſchwierig getrennt werden kann. Es beſteht aus:

68	Atomen Kohlenſtoff	85,0
56	Atomen Waſſerſtoff	11,6
1	Atom Sauerſtoff	3,4
		100,0.

4007. Animeharz. **Résine animé. Resina Anime.** Dieſes Harz wird von **Hymenaea Courbaril**, einem im ſüdlichen Amerika wachſenden Baume gewonnen. Indeſſen iſt es ſehr wahrſcheinlich, daß es früher aus **Pinus Dammara**, welches in Afrika wächst, erhalten worden iſt. Man muß annehmen, daß Copal und Anime der Gegenſtand ſehr häufiger Verwechslungen geweſen ſind. Das Anime bildet blaßgelbe Stücke mit glaſigem Bruche, deren Oberfläche mit einem weißen, mehlähnlichen Staub bedeckt iſt. Es enthält Spuren von flüchtigem Oel, welches ihm einen

angenehmen Geruch ertheilt. Kalter Alkohol, womit man dieſes Harz digeriren läßt, löst es nicht vollſtändig auf; der Rückſtand wird von kochendem Alkohol gelöst, und die geſättigte Flüſſigkeit ſcheidet dieſen Theil beim ruhigen Erkalten in kryſtalliniſcher Form ab. Die Kryſtalle ſind farblos und ohne Zerſetzung ſublimirbar.

Das Animeharz wird in der Medicin gebraucht; auch verwendet man es zur Firnißbereitung.

Elemiharz. **Résine élémi. Resina Elemi.** Dieſes Harz gewinnt man aus Amyris elemifera, einem Strauche des ſüdlichen Amerikas. Es iſt gelblich, durchſichtig, weich und riechend; ſein ſpecifiſches Gewicht beträgt 1,08. Nach Bonaſtre enthält das Elemi 60 Theile eines durchſichtigen, in kalten Alkohol löslichen Harzes, welches Lackmustinctur röthet; 24 Theile eines Harzes, welches ſich nur in kochendem Alkohol löst, und ſich aus dieſer Löſung beim Erkalten kryſtalliniſch abſetzt; 12,5 eines farbloſen flüchtigen Oeles, welches nach Deville und Stenhouſe dieſelbe Zuſammenſetzung beſitzt, wie das Terpenthinöl und Citronenöl, und auch analoge Reactionen darbietet; endlich einen bitteren Extractivſtoff.

Bonaſtre beſchreibt außerdem einen ſublimirten kryſtalliniſchen und ſauren Körper, den er bei der Deſtillation der alkoholiſchen Auflöſung des Elemiharzes am Ende der Operation erhalten hat.

Caranna. **Résine caragne. Resina Carannae.** Dieſes Harz, welches die Indianer und Spanier mit dem Namen Caranna bezeichnen, kommt aus dem inneren Theil des amerikaniſchen Continents und aus der Gegend von Carthagena zu uns. Sein Geruch iſt jenem des Takamahaks analog, aber viel ſtärker und anhaltender An der Luft erhärtet es, zerbricht man es aber in Stücke, ſo bemerkt man an ſeinem Inneren eine gewiße Weichheit. Es iſt grünlich ſchwarz, undurchſichtig und entwickelt beim Zerreiben einen Geruch nach Fichtenharz und Takamahak zugleich. Es ſchmilzt bei niedriger Temperatur und löst ſich in Alkohol vollſtändig auf.

Alouchiharz. **Résine alouchi.** Das Carannaharz hat viele Aehnlichkeit mit einem von Bonaſtre unter dem Namen

Alouchi unterſuchten Harz; letzteres ſcheint jedoch von jenem dadurch verſchieden zu ſein, daß es aromatiſcher, halb durchſichtig iſt, und ungefähr ⅕ ſeines Gewichts eines kryſtalliſirbaren, in Alkohol wenig löslichen und beim Reiben phosphorescirenden Harzes liefert.

Arbol à Brea-Harz. Résine de l'arbre à bray. Unter dieſem Namen hat Bonaſtre eine den vorhergehenden ſehr analoge harzige Subſtanz unterſucht, welche vom arbol à Brea aus Manila ſtammt. Sie enthält auch ein flüchtiges Oel, ein ſaures und ein neutrales Harz. Letzteres iſt wegen der Leichtigkeit, womit es kryſtalliſirt, und wegen ſeiner Phosphorescenz wirklich merkwürdig.

Die Analogie der vorhergehenden Produkte kann aus folgender Zuſammenſtellung der Analyſen von Bonaſtre noch mehr erſehen werden.

	Elemiharz.	Alouchiharz.	Arbol à Brea-Harz.
Lösliches Harz	60,0	68,2	61,3
Unterharz	24,0	20,5	25,0
Flüchtiges Oel	12,5	1,6	6,3
Bitteres Extrakt	2,0	1,2	0,5
Säure	0,0	0,2	0,5
Unreinigkeiten	1,5	4,2	6,4
Verluſt	0,0	4,1	0,0
	100,0	100,0	100,0.

4008. Maſtix. Mastic. Er wird durch Einſchnitte aus Pistacia Lentiscus auf der Inſel Chios gewonnen und in Form von Körnern oder gelblichen, halbdurchſichtigen Tropfen erhalten. Derjenige, welcher ſich am Stamme anſammelt, bildet den körnigen oder auserleſenen Maſtix, Mastic en larmes, Mastix electa s. in granis, der von der Erde aufgeſammelte aber heißt gemeiner Maſtix, Mastic commun, Mastix in sortis. Er erweicht zwiſchen den Zähnen, beſitzt einen ſchwachen aromatiſchen, etwas bitteren Geſchmack und einen angenehmen Geruch. Er wurde auch früher als Kaumittel, Masticatoire, um den Athem wohlriechend zu machen, gebraucht, woher ſein Name kommt. Wird er auf glühende Kohlen geworfen, ſo verbreitet er einen ziemlich ſtarken

Geruch. Sein ſpecifiſches Gewicht iſt 1,074. Er beſteht aus zwei Harzen, wovon das eine in wäſſerigem Alkohol löslich iſt, während ſich das andere nicht darin auflöst. Läßt man in die alkoholiſche Auflöſung Chlor ſtrömen, ſo präcipitirt ſich das auflösliche Harz in Geſtalt einer zähen Maſſe, die ſich wie der unauflösliche Theil verhalten ſoll, aber wahrſcheinlich Chlor enthält. Der in ſchwachem Alkohol unauflösliche Theil, welcher Maſticin genannt wird, iſt weiß, weich und ſo zähe, daß er ſich in ſehr lange Fäden ziehen läßt; beim Trocknen und Schmelzen wird er durchſichtig, gelblich, und läßt ſich in dieſem Zuſtande pulvern. In waſſerfreiem Alkohol, Aether und Terpenthinöl iſt er auflöslich. Pulvert man dieſen in wäſſerigem Alkohol unauflöslichen Theil, und läßt ihn lange an einem warmen Orte liegen, ſo wird er zuletzt in gewöhnlichem Weingeiſt auflöslich.

Der Maſtix wird zur Bereitung mehrerer Pflaſter, Salben, Firniße und Räucherpulver gebraucht.

4009. Palmwachs. Cire de palmier. Nach Bouſſingault enthält die wachsartige Subſtanz des Palmbaumes, Ceroxylon andicola außer Wachs ein Harz, welches vermöge ſeiner großen Löslichkeit in Alkohol getrennt werden kann. Man behandelt das cera de palma mit einem großen Ueberſchuß kochenden Alkohols; beim Erkalten ſcheidet ſich der größte Theil des Wachſes aus, während der harzige Stoff in kaltem Alkohol gelöst bleibt. Durch Concentriren der Flüſſigkeit kann noch etwas aufgelöst gebliebenes Wachs ausgeſchieden werden; hat man endlich die Flüſſigkeit bis auf $\frac{1}{4}$ des urſprünglichen Volumens eingedampft, ſo ſcheidet ſich das Harz mit kryſtalliniſcher Structur und blendender Weiße aus.

Das auf dieſe Weiſe erhaltene Harz ſchmilzt erſt über 100°. Im geſchmolzenen Zuſtande hat es die Farbe und das Anſehen des Bernſteins; ſeinen chemiſchen Eigenſchaften nach nähert es ſich den Unterharzen Bonaſtres; es iſt löslich in Alkohol, aber viel leichter in der Wärme als in der Kälte; auch in Aether und ätheriſchen Oelen löst es ſich auf.

Dieſes Harz hat bei der Analyſe als Mittel gegeben:

Kohlenſtoff	83,3
Waſſerſtoff	11,5
Sauerſtoff	5,2
	100,0.

Dritte Gruppe. Harze, welche kein flüchtiges Oel enthalten.

4010. Harter Copal. Copal dur. Dieſes Harz fließt freiwillig aus Hymenaea verrucosa aus. Es kommt theils in Geſtalt großer, ungefärbter oder ſchwach gelblich gefärbter, äußerlich undurchſichtiger und im Innern klarer Stücke vor, theils iſt es bräunlichgelb und ſchließt Inſecten und ſeltener vegetabiliſche Uebereſte ein. Sein ſpecifiſches Gewicht wechſelt zwiſchen 1,045 und 1,139. Es iſt ſehr hart, von muſchligem Bruche, beinahe geruchlos und geſchmacklos. Wird dieſer Copal der Wärme ausgeſetzt, ſo wird er weich und elaſtiſch, ohne ſich in Fäden ziehen zu laſſen. Bei höherer Temperatur ſchmilzt er, verändert ſich aber zugleich, und verbreitet, indem er ins Kochen kommt, Dämpfe von aromatiſchem, dem des Aloëholzes ähnlichen Geruche.

Im natürlichen Zuſtande iſt er in waſſerfreiem Alkohol ſehr wenig löslich, läßt man ihn aber mit dieſer Flüſſigkeit kochen, ſo ſchwillt er auf, und verwandelt ſich in eine zähe, elaſtiſche Subſtanz. Um dieſe Auflöſung zu bewerkſtelligen, hat man vorgeſchlagen, ihn in den Dampf von kochendem Alkohol zu hängen; er löst ſich dann darin allmählig auf, und fällt tropfenweiſe in die in der Retorte enthaltene Flüſſigkeit. In Aether ſchwillt er auch auf, und löst ſich zuletzt vollſtändig darin auf. Wird Copal, der im Aether zu einer ſyrupdicken Maſſe aufgequollen iſt, bis zum Kochen erhitzt, dann mit einer kleinen Menge warmen Alkohols von 0,85 vermiſcht, und das Ganze umgeſchüttelt, ſo löst er ſich zu einer klaren Flüſſigkeit auf, die man hierauf mit einer beliebigen Menge Alkohols verdünnen kann. Setzt man aber zuerſt den Alkohol kalt oder in zu großer Menge auf einmal zu, ſo gerinnt die Maſſe und löst ſich nicht weiter auf.

Indeſſen findet man dieſe von Berzelius in ſeinem Werke angegebenen Eigenſchaften nicht an allen Copalſorten, denn Guibourt hat ſich überzeugt, daß der wahre Copal ein

in Alkohol lösliches Harz, ein anderes, in Aether lösliches, und ein drittes, welches dieſen beiden Auflöſungsmitteln widerſteht, enthält.

Steinöl löst 1 Procent von ſeinem Gewicht Copal auf, Terpenthinöl aber etwas mehr. Aetzende Alkalien löſen ihn leicht, beſonders in der Wärme.

Wird gröblich gepulverter Copal mit ätzendem Ammoniak befeuchtet und in einer verſchloſſenen Flaſche an einen warmen Ort geſtellt, ſo ſchwillt er auf und verwandelt ſich in eine durchſichtige Gallerte, welche nach Berzelius mit einer geringen Menge Waſſers einen trüben, zähen Schleim und mit viel Waſſer eine milchige, nicht klar werdende Flüſſigkeit giebt. Dieſe hinterläßt beim Abdampfen und bevor noch alle Flüſſigkeit weg iſt, eine weiße, zähe und elaſtiſche Maſſe, die ſich in lange Fäden ziehen läßt. Wird dieſe getrocknet, ſo löst ſie ſich nur ſehr unbedeutend in kochendem Alkohol auf. Wird dagegen die Gallerte, die durch Einwirkung des Ammoniaks auf Copal erhalten wird, mit Alkohol vermiſcht, ſo löst ſie ſich ſchnell zu einer klaren Flüſſigkeit auf. Die alkoholiſche Auflöſung der ſo viel als möglich mit Copal geſättigten Ammoniakgallerte hinterläßt, auf kalte Körper geſtrichen, einen kreideähnlichen Ueberzug, der aber bei 40° ein farbloſes, durchſichtiges und glänzendes Häutchen bildet, das in der Wärme weich bleibt, aber bei gewöhnlicher Temperatur feſt und zähe wird. Dieſe Auflöſung kann man alſo als farbloſen Firniß in ſolchen Fällen anwenden, wo der Gegenſtand erwärmt werden kann und die Gegenwart des Ammoniaks nichts ſchadet.

Beim Kochen mit kohlenſaurem Kali erweicht der Copal ohne ſich darin aufzulöſen, und bleibt nachher noch lange weich.

Geſchmolzener kochender Copal iſt vom ungeſchmolzenen verſchieden. Er giebt während des Schmelzens unter Kochen flüchtiges Oel und Waſſer ab, und löst ſich nachher in Alkohol und Terpenthinöl. Die Auflöſung des geſchmolzenen Copals in letzterer Flüſſigkeit wird öfters mit fettem, trocknendem Oel vermiſcht, und giebt dann einen harten, farbloſen und durchſichtigen Firniß.

Nach Unverdorben ſoll der Copal fünf verſchiedene Harze, vier ſaure und ein neutrales enthalten.

Da aber Unverdorben afrikaniſchen Copal unterſucht hat, und da man nicht recht weiß, mit welcher Sorte Berzelius ſeine Verſuche angeſtellt hat, ſo beziehen ſich die oben angegebenen Eigenſchaften nicht mit Gewißheit auf harten Copal, wovon wir hier beſonders handeln wollen.

Bei einer Analyſe einer ſehr ſchönen Probe harten Copals habe ich darin gefunden:

Kohlenſtoff	80,00
Waſſerſtoff	10,40
Sauerſtoff	9,60
	100,00.

Filhol, welcher vor kurzem den Copal analyſirt hat, hat folgende veränderliche Reſultate erhalten:

	Copal von Bombay.	Copal von Madagascar.	Copal von Calcutta.
Kohlenſtoff	79,70	79,80	80,66
Waſſerſtoff	9,90	10,78	10,57
Sauerſtoff	10,40	9,42	8,77
	100,00	100,00	100,00.

Copal von Calcutta in ſehr ſchönen Stücken hat gegeben:

Kohlenſtoff	80,34	80,29
Waſſerſtoff	10,32	10,52
Sauerſtoff	9,14	9,19.

Dieſer Copal enthielt gepulvert, und nachdem er einen Monat lang im Trockenofen gelegen hatte:

Kohlenſtoff	77,0
Waſſerſtoff	10,0
Sauerſtoff	13,0.

Er hat demnach Sauerſtoff aufgenommen. Der dunklere Copal ſcheint ſich ſchneller zu oxydiren; die Oxydation wird ſehr beſchleuniget, wenn man das Harz mit Waſſer zerreibt und ſchlämmt. Ein ſo behandelter indiſcher Copal hat gegeben:

Kohlenſtoff	71,4
Waſſerſtoff	9,2 .
Sauerſtoff	19,4.

Er iſt dann vollkommen in ätherhaltigem Alkohol und beinahe ganz in Alkohol löslich.

Dieſe Erſcheinung erklärt, warum man den zur Firniß-bereitung beſtimmten Copal und Sandarak mit Waſſer zu zer-reiben vorgeſchlagen hat.

Nach Filhol löst ſich der indiſche Copal erſt, wenn man ihn verändert hat. Alkohol von 67 Procent zieht daraus zwei Harze aus. Abſoluter Alkohol löst hierauf noch ein Harz auf. In Aether erweicht er und ſchwillt zu einer voluminöſen und durchſichtigen Gallerte auf, die ſich aber nicht auflöst. Ebenſo verhält er ſich zu Terpenthin-, Lavendel- und Rosmarinöl.

Weder in Ammoniak, noch in Kalilauge iſt dieſer Copal ganz auflöslich.

Schwefelſäure verwandelt ihn in eine kohlige Maſſe, wel-che ſich nicht ganz löst; von einem großen Ueberſchuß von Salpeterſäure wird er in der Wärme unter Zerſetzung ganz aufgelöst.

Gepulverter indiſcher Copal giebt bei der Behandlung mit Alkohol von 67 Proc. eine Flüſſigkeit, in welcher eine alkoho-liſche Löſung von eſſigſaurem Kupferoxyd einen reichlichen flocki-gen, grünlich blauen Niederſchlag hervorbringt. Wird dieſer getrocknet und mit kaltem Aether behandelt, ſo löst ſich die Verbindung eines Harzes A auf, während eine ſehr geringe Menge eines anderen Salzes zurückbleibt.

In Alkohol von 67 Proc. bleibt das von einem Harze B gebildete Kupferſalz aufgelöst.

Wird die mit Alkohol von 67 Proc. erſchöpfte Maſſe mit waſ-ſerfreiem Alkohol behandelt, ſo löst dieſer eine neue Menge der Harze A und B und außerdem ein Harz G auf.

Der neue Rückſtand giebt an alkoholiſche Kalilöſung ein neues Harz D, mit einer Portion des vorhergehenden gemengt, ab.

Endlich bleibt ein neutrales Harz E zurück.

A. Dieſes Harz iſt weich. Wenn es von einem flüchtigen Oel befreit iſt, wird es in der Kälte hart und brüchig. Es iſt durchſichtig, löslich in abſolutem und gewöhnlichem Alkohol, in Aether und Terpenthinöl. Es enthält $C_{80}\ H_{62}\ O_5$, oder nach der Analyſe:

Kohlenſtoff	. . . .	77,0
Waſſerſtoff	. . . .	10,1
Sauerſtoff	. . . .	12,9.

B. Weich, durchſichtig, weit unter 100° ſchmelzbar, löslich wie das vorhergehende. Wenn es vom flüchtigen Oel befreit iſt, gleicht es dem Harze A ganz, nur ſind ſeine Verbindungen mit Baſen in abſolutem Alkohol und ſelbſt in Aether löslich. Es hat die nämliche Zuſammenſetzung.

C. Pulverig, weiß, wenig ſchmelzbar, ungefähr beim Schmelzpunkt ſich zerſetzend, unauflöslich in Alkohol und Aether. Mit Baſen bildet es in dieſen Flüſſigkeiten unauflösliche Verbindungen. Es enthält C_{80} H_{62} O_3, oder nach der Analyſe:

Kohlenſtoff	80,6
Waſſerſtoff	10,5
Sauerſtoff	8,9.

D. Es ſieht nach dem Präcipitiren gallertartig aus, und wird beim Trocknen weiß und pulverig. In Alkohol und Aether iſt es unauflöslich, löslich in alkoholiſcher Kalilöſung. Es ſchmilzt erſt bei höherer Temperatur unter Zerſetzung.

E. Es bildet eine gallertartige, durchſichtige, in allen Löſungsmitteln völlig unauflösliche Maſſe. An der Luft oxydirt es ſich und wird dadurch auflöslich. Es enthält C_{80} H_{62} O_2, oder nach der Analyſe:

Kohlenſtoff	81,7
Waſſerſtoff	10,4
Sauerſtoff	7,9.

Weicher oder falſcher Copal. **Copal tendre ou faux Copal.** Er kommt im Handel in geringer Menge dem indiſchen Copal beigemengt vor, und nach Marchand auch ungemengt aus Braſilien. Der indiſche iſt ganz glasartig, durchſichtig und beinahe eben ſo hell wie Kryſtall; aber mit der Zeit nimmt er auf der Oberfläche eine gelbe Farbe an. Er ſieht durchgehends tropfenförmig aus, und beſitzt einen ſchwachen und angenehmen Geruch. Er iſt ſehr zerreiblich, und behält dieſe Zerreiblichkeit auch noch in den Firniſſen, wozu er genommen wird, weßhalb er weit geringer geſchätzt iſt als der harte Copal.

Beim Erwärmen wird er elaſtiſch, weich, und läßt ſich in dünne, ſeidenähnliche Fäden ziehen. In Alkohol iſt er theilweiſe löslich; der unauflösliche Theil nimmt die Conſiſtenz und

das Anſehen des Klebers an. In Aether löst er ſich beinahe vollſtändig auf.

Filhol hat den indiſchen weichen Copal analyſirt und darin gefunden:

Kohlenſtoff	85,3
Waſſerſtoff	11,5
Sauerſtoff	3,2.

Dieſes Reſultat iſt bemerkenswerth, weil durch die Zuſammenſetzung dieſe Subſtanz wenigſtens an die neutralen Harze, welche Bonaſtre Unterharze genannt hat, gereiht werden kann. Filhol nimmt dafür die Formel C_{80} H_{64} O an.

Dammarharz. **Resina Dammarae.** (Zuſatz.) Dieſes Harz, welches von **Pinus Dammara Lamb.** oder **Agathis Coranthifolia Salisb.**, einem Baume Oſtindiens ſtammen ſoll, wird in neuerer Zeit häufig ſtatt des Copals und anderer Harze zur Firnißbereitung angewendet. Es iſt faſt farblos oder ſchwach gelblich gefärbt, durchſichtig, von ſtarkem Fettglanz, der faſt in Glasglanz übergeht, muſchligem Bruche, geſchmack- und geruchlos und hat ein ſpecifiſches Gewicht von 1,056 bis 1,097. Bei 75° wird es weich, bei 100° iſt es dickflüſſig und trübe, bei 150° dünnflüſſig und klar. Beim ſtärkeren Erhitzen verbreitet es einen terpenthinartigen Geruch, und verbrennt mit rußender, ruhiger Flamme. Im wäſſerigen Produkt der Deſtillation dieſes Harzes iſt Eſſigſäure.

Das Dammarharz beſitzt nach Schrötter folgende Zuſammenſetzung:

C_{32}	82,06
H_{26}	11,09
O	6,85
	100,00.

Es gehört alſo nicht unter die Gruppe der Harze, welche ſich auf das Radikal C_{10} H_8 zurückführen laſſen.

Dieſes Harz beſteht der Hauptſache nach aus zwei Harzen, wovon das eine mit kaltem Alkohol leicht ausgezogen werden kann, während das andere in dieſer Flüſſigkeit faſt unauflöslich iſt. Letzteres bildet den kleineren Theil, und iſt von Brandes Dammarin genannt worden. In Aether iſt aber das Dammarharz faſt vollſtändig löslich. Terpenthinöl und fette

Oele löſen es ohne Rückſtand auf. Kali und Ammoniak üben nur eine ſchwach auflöſende Wirkung darauf aus.

Bernſtein. Succinum. (Zuſatz.) Dieſes Baumharz der Vorzeit wollen wir hier in ſeiner Beziehung zu anderen, noch an lebenden Pflanzen vorkommenden Harzen kurz betrachten.

Die Reſultate der Analyſen, welche Schrötter mit ſehr reinen, aus älteren und neueren Vorräthen ausgeſuchten Bernſteinſtückchen gemacht hat, ſind ſo übereinſtimmend, daß man ſchließen kann, daß die Zuſammenſetzung des Bernſteins eine conſtante ſey und durch folgende Zahlen ausgedrückt werden könne:

C_{20}	78,96
H_{16}	10,51
O	10,53
	100,00.

Der Bernſtein iſt alſo mit mehreren Harzen gleich oder beinahe gleich zuſammengeſetzt, namentlich mit dem Colophonium und mit dem Maſtix und Elemiharze nach Schrötters Analyſen. Bemerkenswerth iſt es, daß er auch mit dem Campher procentiſch eine ganz gleiche Zuſammenſetzung hat, und daß von Döpping wirklich die Bildung von Campher aus Bernſtein beobachtet worden iſt, als er auf dieſen in einer Retorte Salpeterſäure einwirken ließ, das ſaure Deſtillat mit Kalilauge ſättigte und dann mit etwas Aether ſchüttelte, welcher beim Verdunſten den Campher kryſtalliniſch hinterließ.

Der Bernſtein enthält aber nach Berzelius mehrere Stoffe, nämlich ein flüchtiges Oel, zwei in Alkohol und Aether lösliche Harze, Bernſteinſäure und einen in allen Auflöſungsmitteln unlöslichen, bituminöſen Stoff, welcher ſeinen Hauptbeſtandtheil ausmacht und Bernſteinbitumen genannt worden iſt.

Wird fein gepulverter Bernſtein mit Aether ausgezogen und die ätheriſche blaßgelbe Auflöſung in einer Retorte mit etwas Waſſer vermiſcht und der Aether abdeſtillirt, ſo bleibt auf dem Waſſer ein weiches, durchſichtiges, an dünnen Rändern faſt farbloſes, in größerer Maſſe gelbes Harz zurück, welches beim Stoßen wie Bernſtein riecht und an den Fingern klebt. Dieſes Harz iſt ein natürlicher Balſam, und es iſt ſehr

wahrſcheinlich, daß es noch ein Antheil von dem urſprünglichen natürlichen Balſam iſt, woraus ſich der Bernſtein mit der Länge der Zeit gebildet hat, und welches, durch Umſchließung des veränderten und erhärteten Theiles, vor der Zerſtörung bewahrt worden iſt. Es verliert allmählig ſeine Klebrigkeit, erhält ſich aber ſehr lange weich und riechend. Hat man es mit den Fingern berührt, ſo haftet der Geruch mehrere Stunden lang daran. Wird dieſer Balſam in der Retorte mit Waſſer gekocht, ſo gehen langſam mit dem überdeſtillirenden Waſſer einige Tropfen eines flüchtigen Oeles über, welches in bedeutender Menge in Waſſer löslich iſt, einen angenehmen Geruch nach Pfefferöl und Rosmarin hat, anfangs kühlend und hintennach aromatiſch erwärmend ſchmeckt, und auf der Zunge ein Stechen hinterläßt, welches einige Zeit lang anhält.

Das Waſſer, worauf das Harz in der Retorte ſchwimmt, iſt ſauer und enthält Bernſteinſäure aufgelöst, die nach dem Filtriren und gehörigem Verdampfen der Flüſſigkeit herauskryſtalliſirt.

Das von dem flüchtigen Oel und von der Bernſteinſäure geſchiedene Harz beſitzt nach den Analyſen von Schrötter dieſelbe oder faſt dieſelbe Zuſammenſetzung, wie der Bernſtein ſelbſt, nämlich es beſteht aus:

Kohlenſtoff	78,49
Waſſerſtoff	10,09
Sauerſtoff	11,42.

Dieſes Harz iſt ſpröde, blaßgelb, undurchſichtig, und beſitzt einen ſehr angenehmen aromatiſchen, dem des geriebenen Bernſteins nicht unähnlichen Geruch und einen muſchligen Bruch mit Fettglanz. Bei 90° wird es weich, bei 120° dickflüſſig, bei 170° dünnflüſſig. Wird aber das einmal geſchmolzene und wieder erſtarrte Harz aufs Neue erwärmt, ſo wird es erſt bei 100° weich und bei 130° dickflüſſig. Das geſchmolzene Harz bleibt nach dem Erkalten durchſichtig, iſt bedeutend feſter und hat ein ſpecifiſches Gewicht von 1,121. Es wird leicht von Alkali aufgelöst, wenn das Harz in Ueberſchuß zugeſetzt wird, aber ſeine Verbindung mit Alkali iſt in einer, freies Alkali enthaltenden Flüſſigkeit unlöslich. Zur Trockne verdunſtet, hinterläßt dieſe Auflöſung einen hellen klaren Firniß, wo-

von Waſſer nur einen Theil auflöst, während ein anderer Theil als eine aufgequollene, ſchleimige Materie ungelöst bleibt. Dadurch kann das Bernſteinharz nach Berzelius wieder in zwei verſchiedene Harze zerlegt werden, welche man im iſolirten Zuſtand erhält, wenn man ihre alkaliſchen Verbindungen durch eine Säure zerſetzt.

Dieſe beiden Harze laßen ſich auch durch Alkohol von 0,84 trennen, indem dieſer in der Kälte das eine mit Hinterlaßung des größeren Theiles vom andern auflöst, oder, indem beide in warmem Alkohol gelöst werden, das eine beim Erkalten größtentheils pulverförmig herausfällt, während das andere aufgelöst bleibt. Der in Alkohol leichter lösliche Theil des Bernſteinharzes iſt auch in Aether leicht löslich, und bleibt nach dem Verdampfen der gelben Auflöſung als klare, etwas weiche, nach dem flüchtigen Oel des Bernſteins noch riechende, ſehr leicht ſchmelzbare Maſſe zurück, die ſich in Alkali mit hellgelber Farbe auflöst und deren alkaliſche Verbindung nach dem Verdampfen wieder in Alkohol und Waſſer auflöslich iſt.

Der in Alkohol ſchwieriger lösliche Theil ſchmilzt ſchwer und wird etwas gelblich, aber nach dem Erkalten nicht völlig klar. Seine alkaliſche Auflöſung giebt beim Abdampfen eine weiße, nicht durchſichtige Maſſe, die im Waſſer aufſchwillt und ſich nur theilweiſe löst. Die Einmiſchung dieſes weißen Harzes zu dem gelben, in Alkohol löslicheren macht ihre in kochendem Waſſer zuſammengeſchmolzene Maſſe unklar und bewirkt, daß ein Tropfen von der gemeinſchaftlichen Auflöſung dieſer Harze in Alkohol nach dem Abdampfen auf Glas einen weißen, erdigen Ueberzug hinterläßt.

Der in Alkohol lösliche harzige Theil des Bernſteins giebt nach Schrötter faſt ebenſo viel Bernſteinſäure als jene Menge Bernſteins, woraus man das Harz ausgezogen hat. Das Bernſteinbitumen hingegen liefert bei der Deſtillation keine Bernſteinſäure, auch nicht, wenn es mit Schwefelſäure geröſtet wird.

Salpeterſäure verwandelt den Bernſtein zuerſt in einen harzähnlichen Körper, und löst ihn dann auf. Die zur Syrupsconſiſtenz eingedampfte Flüſſigkeit geſteht nach und nach zu einem Haufwerk kryſtalliſirter Bernſteinſäure, welche ein

Oxydationsprodukt des in Alkohol und Aether löslichen Bernſteinharzes zu ſein ſcheint.

4011. Lack oder Gummilack. **Résine laque. Laccacas. Resina Laccae.** Es fließt aus mehreren Bäumen Indiens in Folge des Stiches, welchen das Weibchen der Lackſchildlaus, **Coccus Lacca**, in die Rinde der Zweige macht, aus. Die rothe Farbe des Harzes kommt von genannten Inſekten.

Unter dieſen Bäumen führt man **Ficus religiosa** und **Ficus indica** an; aber **Croton lacciferum** ſcheint das meiſte Harz zu liefern. Das Inſekt pflanzt ſich auf dieſen Bäumen fort, ſetzt ſich an den Spitzen der jungen Zweige feſt, durchſticht die Rinde und vergräbt ſich in dem herausfließenden Safte. Das Lack ſammelt man durch Abſchneiden der mit Harz und mit der Brut überzogenen Stiele und Zweige.

Es ſcheint beſſer zu ſeyn, das Einſammeln des Lackes eher vor als nach dem Ausſchlüpfen des Inſektes vorzunehmen.

Es kommen im Handel drei Lackſorten vor: der Stock- oder Stangenlack, **laque en bâtons, lacca in baculis s. ramulis**, der Körnerlack, **laque en grains, lacca in granis** und der Tafel- oder Schellack, **laque plate ou en écaille, lacca in tabulis.**

Der Stocklack iſt der an den Spitzen der Baumzweige hängende. Er bildet auf dieſen eine dunkelbraune Schichte von veränderlicher Dicke. An den Rändern iſt derſelbe durchſichtig, auf dem Bruche glänzend; inwendig beſteht er aus einer groſſen Zahl in einem Kreiſe um das Holz herumgelagerter Zellen, von welchen manche noch das ganze Inſekt enthalten. Dieſer Lack beſitzt einen zuſammenziehenden Geſchmack, und färbt den Speichel roth, wenn er einige Zeit lang gekaut wird. Wird er auf glühende Kohlen geworfen, ſo verbrennt er unter Verbreitung eines ſtarken, angenehmen Geruches.

Der Körnerlack iſt nichts anderes als Stocklack, der zerbrochen, von den Zweigen abgelöst, gröblich gepulvert und hierauf zur Ausziehung des Farbeſtoffes mit einer ſchwachen Löſung von kohlenſaurem Natron ausgekocht worden iſt.

Der Schellack wird dadurch bereitet, daß man die beiden anderen, vorher mit Waſſer ausgekochten Sorten ſchmilzt, durch

Leinwand ſeihet und auf eine Steinplatte ausgießt. Dieſer Lack gleicht viel dem Spießglanzglaſe, iſt aber in der Farbe verſchieden, je nachem er mehr oder weniger von ſeinem Farbeſtoff befreit iſt; daher die Namen heller, rother oder brauner Schellack.

Behandelt man den Lack mit kaltem Alkohol, und dampft die filtrirte Auflöſung ab, ſo erhält man einen harzigen Stoff als Rückſtand. Dieſer iſt nach dem Schmelzen braun, durchſcheinend, ſpröde und von 1,139 ſpec. Gewichte. Er ſchmilzt bei etwas hoher Temperatur und beſitzt dann die Conſistenz einer dicken Flüſſigkeit. Von waſſerfreiem Alkohol, Salzſäure, Eſſigſäure und von Kali- und Natronlauge, welche er neutraliſirt, wird er ganz aufgelöst. In Aether und ätheriſchen Oelen iſt er aber nur theilweiſe löslich.

Nach einer Analyſe von Hatchett wären in den drei Lackſorten folgende Stoffe enthalten:

	Stocklack.	Körnerlack.	Schellack.
Harz	68,0	88,5	90,9
Farbeſtoff	10,0	2,5	0,5
Wachs	6,0	4,5	4,0
Pflanzenleim	5,5	2,0	2,8
Fremdartige Stoffe . . .	6,5	0,0	0,0
Verluſt	4,0	2,5	1,8
	100,0	100,0	100,0.

Nach John enthält der Körnerlack:

In Aether theilweiſe lösliches Harz	66,65
Beſonderen Stoff, Laccin oder Lackſtoff . .	16,75
Farbeſtoff	3,75
Stocklackſäure	0,62
Extrakt	3,92
Inſektenhäute	2,08
Wachs	1,67
Verſchiedene Salze	1,04
Sand	0,62
Verluſt	2,90
	100,00.

Nach Unverdorben würde das Gummilack nicht weniger

als fünf verſchiedene Harze und außerdem auch noch Wachs, Oel- und Margarinſäure und Farbeſtoff enthalten.

Man wendet in der Färberei zwei indianiſche Präparate des Lackes an; das eine iſt der Lack-Lack und das andere der Lack-Dye, deren Bereitung und Gebrauch wir bei den rothen Farbeſtoffen betrachten wollen.

Das Gummilack wird als Zahnmittel gebraucht; man bedient ſich deſſelben zur Firnißbereitung, zum Kitten von Stein, Porzellan und Fayence und zur Fabrikation des Siegellacks.

Das beſte rothe Siegellack wird bereitet, indem man 48 Theile Schellack bei gelinder Wärme mit 12 Theilen venetianiſchem Terpenthin und 1 Theil Perubalſam zuſammenſchmilzt, und in die ſchmelzende Maſſe 36 Theile feinen Zinnober einrührt; iſt die Maſſe ſo weit erkaltet, bis ſie teigig zu werden anfängt, ſo wird ſie zu Stangen gerollt oder in Formen von Meſſing gepreßt. Beim gewöhnlichen Siegellack wird ein großer Theil des Schellacks durch Colophonium und der feine Zinnober durch gewöhnlichen Zinnober oder auch durch Mennige erſetzt.

4012. Betulin. Dieſe Subſtanz findet ſich in der Epidermis des weißen Birke, **Betula alba**. Man erhält ſie in Geſtalt weißer, wolliger Vegetationen, wenn man die Birkenrinde langſam an freier Luft erhitzt, bis ſie braun geworden iſt. Um ſie rein zu bekommen, kann man folgende Methode befolgen. Die äußere Rinde der Birke wird wohl getrocknet und in kleine Stücke zerhackt. Man erſchöpft ſie hierauf mit ſiedendem Waſſer, trocknet ſie und behandelt ſie endlich mit ſiedendem Alkohol. Die filtrirte Flüſſigkeit läßt beim Erkalten das Betulin fallen. Dieſes ſammelt man auf einem Filtrum, drückt es aus und läßt es trocknen. Auf dieſe Weiſe bereitet, ſtellt es eine weiße, pulverige Maſſe dar. Das Betulin iſt unauflöslich in Waſſer, löslich in Alkohol und Aether; aus letzterer Flüſſigkeit ſcheidet es ſich kryſtalliniſch ab. Es bildet keine regelmäßigen Kryſtalle, ſondern warzenförmige Maſſen; unter dem Mikroskop erſcheint es vollkommen homogen und wie Gummi. Es ſchmilzt bei 200°. Geſchmolzen iſt es eine ganz farbloſe, klare Flüſſigkeit, die den eigenthümlichen Geruch der erhitzten Birkenrinde verbreitet. Das Betulin iſt ſublimirbar, bedarf

aber eines Luftſtroms, wenn es nicht durch längere Einwirkung der Hitze zum Theil zerſetzt werden ſoll.

Das ſublimirte Betulin iſt ſo voluminös, daß 8 bis 10 Gran davon den Raum von einem Pfund Waſſer einnehmen. Dieſe Subſtanz beſteht nach Heß aus:

C_{80}	3060,0	81,11
H_{66}	412,5	10,92
O_3	300,0	7,97
	3772,5	100,00.

Das Betulin verbindet ſich weder mit Säuren noch mit Alkalien, und ſcheint die Eigenſchaften eines Unterharzes zu beſitzen.

Vierte Gruppe. Harze, welche in Waſſer lösliche Produkte enthalten, oder Gummiharze der Pharmacopöen.

4013. Guajakharz. **Résine gaïac. Resina Guajaci.** Dieſes Harz wird aus Guajacum officinale erhalten. Man macht zu dieſem Zwecke in dieſen Baum Einſchnitte, aus welchen das Harz fließt. Man gewinnt das Harz auch durch Schmelzen, indem man die harzreichen Theile des Baumes erhitzt. Endlich kann man es erhalten, wenn man das geraspelte Holz mit Alkohol erſchöpft, die Auflöſung mit Waſſer vermiſcht, und hierauf deſtillirt, wobei das Harz im reinen Zuſtande zurückbleibt. Im Handel kommt es in großen, unregelmäßigen, harten, halbdurchſichtigen Maßen vor, die außen bräunlich grün gefärbt ſind und einen glänzenden Bruch haben. Sein ſpec. Gewicht wechſelt zwiſchen 1,205 und 1,228. Sein Geſchmack iſt anfangs ſüßlich, ſpäter wird er bitter und verurſacht ein brennendes Gefühl im Schlunde. Sein Geruch iſt ſchwach und angenehm; auf glühende Kohlen geworfen, verbreitet es aromatiſche Dämpfe. Es erweicht zwiſchen den Zähnen, und läßt ſich leicht pulvern. Nach Buchner enthält es gewöhnlich 80 Proc. Harz, 16,5 Proc. eingemengte Rinde, 5,1 Proc. in Waſſer lösliches Gummi und 2 Proc. eines ſcharfen, in Waſſer löslichen Extraktivſtoffes.

Wird es als feines Pulver der Luft ausgeſetzt, ſo abſorbirt es Sauerſtoff und wird grün. Bringt man ein mit Guajaktinctur beſtrichenes Papier in die violetten Strahlen des

Spectrums, ſo färbt es ſich grün. Wird es hierauf den rothen Strahlen ausgeſetzt, oder bis zu einem gewißen Grad erwärmt, ſo nimmt es die frühere gelbe Farbe wieder an.

Alkohol löst $\frac{9}{10}$ vom natürlichen Guajakharz auf. Die Auflöſung iſt braun und wird durch Waſſer gefällt, wobei ſich aber das Harz lange aufgeſchlämmt erhält und milchig durchs Filtrum geht. Aether löst weniger vom Harz auf als Alkohol. Terpenthinöl löst es leichter in der Wärme als in der Kälte; beim Erkalten ſcheidet ſich der Ueberſchuß des aufgelösten Harzes wieder aus. Von fetten Oelen wird das Guajakharz nicht aufgelöst.

Chlorgas und Chlorwaſſer färben das gepulverte Guajakharz zuerſt grün, dann blau und zuletzt braun; ſetzt man Ammoniak hinzu, ſo wird es wieder grün und löst ſich mit grüner Farbe darin auf. In einer alkoholiſchen Löſung des Harzes bringt Chlor einen blauen Niederſchlag hervor. Schwefelſäure löst in der Kälte das gepulverte Guajakharz mit rothbrauner Farbe auf; Waſſer ſchlägt daraus ein lilafarbenes Harz nieder. Salpeterſäure von 1,39 ſpec. Gewicht färbt das Guajakharzpulver grün und löst es mit Gasentwicklung auf; iſt die Menge der angewandten Säure hinreichend, und hat das Kochen gehörig lang gedauert, ſo verwandelt es ſich großentheils in Oxalſäure. Gießt man in eine alkoholiſche Guajaklöſung etwas Salpeterſäure, die ſalpetrige Säure enthält, ſo wird die Tinctur grün. Das Guajakharz löst ſich leicht in ätzender Kalilauge, und in der Kochhitze auch in kohlenſaurem Kali. Mehrere Metallſalze färben ſeine alkoholiſche Auflöſung blau.

Zu den angeführten Thatſachen wollen wir noch andere hinzufügen, welche in neueſter Zeit von Pelletier und Deville und von Sobrero beobachtet worden ſind. Der in Waſſer unauflösliche Theil vom Guajakharz, welcher $\frac{9}{10}$ deſſelben beträgt, iſt zum Theil in Ammoniak löslich. Der darin auflösliche Theil und jener, welcher nicht davon aufgelöst wird, ſtellen zwei wohl verſchiedene Stoffe dar. Nur der erſtere allein iſt fähig, ſich an der Luft zu färben, und dieſe Färbung rührt von einer Oxydation her. Schwefelwaſſerſtoff, ſchwefſige Säure und überhaupt die Subſtanzen, welche eine desoxy-

dirende Wirkung ausüben, führen das oxydirte Harz auf ſeinen früheren Zuſtand zurück.

Dieſe beiden Harze beſitzen nicht nur verſchiedene Eigenſchaften, ſondern auch eine verſchiedene Zuſammenſetzung.

Unterwirft man das rohe Guajakharz der trocknen Deſtillation, ſo erhält man auſſer einer ſehr geringen Menge empyreumatiſcher Subſtanzen, die ſich nur am Ende der Operation, wenn man die Temperatur erhöht, entwickeln, flüchtige Stoffe, worüber wir nur einige Worte ſagen wollen, und welche alle unter 350° deſtilliren; dieſe ſind:

1°. Ein flüchtiges Oel, Guajacen, von Bittermandelgeruch, welches bei 110° kocht, ein ſpec. Gewicht von 0,875 und folgende Zuſammenſetzung beſitzt:

$$C_{20}\ H_{16}\ O_2,$$

welche Formel 4 Volumen Dampf entſpricht.

Dieſes Oel, welches ohne Zerſetzung flüchtig iſt, verwandelt ſich an der Luft in ein kryſtalliſirbares Produkt, welches ſtark nach Ameiſenſäure riecht.

2°. Eine feſte, in glänzenden Blättchen kryſtalliſirende, ſauerſtoffhaltige, ohne Zerſetzung flüchtige, bei 170° ſchmelzbare Subſtanz, welche in ſehr geringem Grade ſaure Eigenſchaften beſitzt.

3°. Ein Oel, welches in Beziehung auf die phyſikaliſchen und chemiſchen Eigenſchaften dem Kreoſot ſehr ähnlich iſt, ſich aber davon namentlich durch die Zuſammenſetzung unterſcheidet, welche nach Pelletier und Deville ausgedrückt wird durch die Formel:

$$C_{28}\ H_{16}\ O_4,$$

die von jener des Salicylwaſſerſtoffs nur durch H_4 verſchieden iſt.

Dieſes Oel iſt von Pelletier und Deville Guajacylwaſſerſtoff, von Sobrero aber Pyroguajakſäure genannt worden. Es iſt vollkommen farblos, von ſcharfem Geſchmack, ſtarkem Geruche nach brennendem Guajakharz und unveränderlich an der Luft, wenn es rein iſt. Es ſiedet ungefähr bei 210°, hat ein ſpec. Gewicht von 1,119 bei + 22°, löst ſich in allen Verhältniſſen in Alkohol und Aether, nur ſehr wenig in Waſſer; durch einen brennenden Körper läßt es ſich

entzünden, und brennt mit weißer rußender Flamme. In Ammoniak löst es ſich nicht bemerklich auf, und vermag die kohlenſauren Alkalien nicht zu zerſetzen; dagegen wird es mit der größten Leichtigkeit von Kalilauge aufgenommen. Wird dieſe alkaliſche Löſung der Einwirkung der Luft ausgeſetzt, ſo durchläuft ſie alle die verſchiedenen Färbungen, welche das Guajakharz unter dem Einfluſſe der Luft und des Lichtes annimmt. Nur hat man hier, da der Farbenwechſel weniger ſchnell ſtatt findet, Zeit, eine leicht roſenfarbene Färbung zu bemerken, welche der zuletzt eintretenden dunkelgrünen vorausgeht. Die Färbung geſchieht viel raſcher, wenn die Subſtanz unrein iſt.

Die alkoholiſche Löſung dieſes Oeles wird durch baſiſch eſſigſaures Bleioxyd gefällt; die entſtandene, in Waſſer unlösliche Bleiverbindung löst ſich vollkommen in concentrirtem Weingeiſt; ſie ſchmilzt bei 100° und nimmt das Anſehen eines Harzes an. Gold- und Silberſalze werden von der alkoholiſchen Löſung des Oeles zu Metall, Eiſenoxyd- und Kupferoxydſalze aber zu Oxydulſalzen reducirt. Salpeterſäure greift das Oel unter rother Färbung lebhaft an.

Chlor und Brom bilden damit kryſtalliſirbare Säuren, in welchen die Hälfte des Waſſerſtoffs vom urſprünglichen Oele durch eine äquivalente Menge Chlors oder Broms erſetzt iſt.

4014. Ammoniakgummi. **Gomme ammoniaque. Gummi ammoniacum.** Man vermuthet, daß dieſes Gummiharz aus der Wurzel von **Heracleum gummiferum**, welche Pflanze im ſüdlichen Egypten wächst, ausfließe. Es kommt theils in gelben oder röthlichen, mehr oder weniger großen Körnern, theils in mit Sand und Sägeſpänen gemengten Kuchen vor. Sein ſtarker und unangenehmer Geruch, welcher gleichzeitig an jenen des Bibergeils und Knoblauchs erinnert, rührt von der Gegenwart eines flüchtigen Oeles her. Sein Geſchmack iſt anfangs ſüßlich, hintennach aber herbe und ſcharf. Es erweicht durch die Wärme der Hand, wird aber in der Kälte ſpröde. Sein ſpec. Gewicht iſt **1,207.** Bei der Deſtillation mit Waſſer giebt es ſein flüchtiges Oel ganz ab und wird geruchlos. Das deſtillirte Waſſer beſitzt den Geruch des Ammoniakgummis, und auf ſeiner Oberfläche ſchwimmen Tropfen eines farbloſen, klaren Oeles.

Das Ammoniakgummi iſt von Bucholz und Braconnot analyſirt worden, und dieſe haben dafür folgende Zuſammenſetzung gefunden:

	Bucholz.	Braconnot.
Harz	72,0	70,0
Auflösliches Gummi	22,4	18,4
Baſſorin	1,6	4,4
Flüchtiges Oel, Waſſer, Verluſt	4,0	7,2
	100,0	100,0.

Digerirt man nach Johnſton Ammoniakgummi mit kaltem Alkohol, ſo erhält man eine blaßgelbe Auflöſung, welche beim Verdampfen eine beinahe farbloſe Subſtanz hinterläßt, die bei 100° ihren characteriſtiſchen Geruch verliert und folgende Zuſammenſetzung hat:

$$C_{80}\ H_{50}\ O_{9}.$$

Erwärmt man dieſe Subſtanz einige Stunden lang bei 130°, bis keine Dämpfe mehr entweichen, ſo erhält man ein auf folgende Art zuſammengeſetztes Produkt:

$$C_{80}\ H_{48}\ O_{8}.$$

Das Ammoniakgummi wird in der Medicin angewendet; es iſt ein Beſtandtheil des zuſammengeſetzten Diachylonpflaſters und mehrerer anderer Pflaſter.

Stinkaſand. Teufelsdreck. Asa foetida. Dieſes Gummiharz wird durch Einſchnitte aus der Wurzel von **Ferula asa foetida**, welche in Perſien wächſt, gewonnen. Bisweilen kommt es in loſen Körnern, am häufigſten aber in beträchtlichen, röthlichen Maſſen vor, die mit weißen, etwas durchſcheinenden Körnern durchſtreut ſind. Er beſitzt einen ſtarken und unangenehmen Geruch und Geſchmack, nimmt vom Nagel Eindrücke an und erweicht ſchon durch die Wärme der Hand. Wenn man es zerbricht, ſo wird die neue Bruchfläche, welche gewöhnlich wenig gefärbt iſt, beim Zutritt der Luft ſchnell geröthet. Bei ſtarker Kälte wird es zerreiblich, und läßt ſich dann leicht pulvern. In Alkohol iſt es viel löslicher als in Waſſer, und giebt bei der Deſtillation ein ätheriſches Oel.

Nach Pelletier beſitzt der Stinkaſand folgende Zuſammenſetzung:

Harz	65,00
Auflösliches Gummi	19,44
Baſſorin	11,66
Flüchtiges Oel	3,60
Saurer äpfelſaurer Kalk und Verluſt .	0,30
	100,00.

Nach Johnſton wird das Harz der Asa foetida, welches im reinen Zuſtande hellgelb iſt, am Sonnenlichte purpurroth. Die Zuſammenſetzung dieſes Harzes wird ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{80}\ H_{52}\ O_{10}.$$

Das flüchtige Oel verurſacht den unangenehmen Geruch des Stinkaſands. Daſſelbe iſt leichter als Waſſer, von einem ſpec. Gewichte von 0,942 bei 15°, ſehr flüchtig, friſch bereitet farblos und klar, wird aber ſpäter gelb. Sein knoblauchartiger Geruch iſt ſtark und ſtinkend. Es ſchmeckt zuerſt milde, dann bitter und ſcharf. An der Luft verharzt es ſich. In Waſſer iſt es kaum löslich, Alkohol und Aether aber löſen es in allen Verhältniſſen auf. Dieſes Oel, welches nach Zeiſe Schwefel enthält, beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

$$C_{32}\ H_{16}\ S_2\ O.$$ *)

Seines Schwefelgehaltes wegen verbreitet es beim Verbrennen einen ſtarken Geruch nach ſchwefliger Säure und giebt beim Erwärmen mit Kalium Schwefelkalium. Auch durch Behandlung mit geſchmolzenem Aetzkali läßt ſich dem Oel der größte Theil des Schwefels entziehen. Silberoxyd-, Bleioxyd-

---

*) Es iſt mir nicht bekannt, nach welcher Analyſe obige Formel berechnet worden iſt. In der neueren Zeit iſt von Stenhouſe (Journ. f. prakt. Chem. XXVII, 255) eine Unterſuchung dieſes Oeles bekannt gemacht worden. Dieſer hat gefunden, daß der Siedepunkt des Oeles von 163° bis auf 190° C. ſteigt, und daß die Zuſammenſetzung des bei verſchiedenem Siedepunkt überdeſtillirenden Oeles auch eine verſchiedene iſt, nämlich:

	bei 163°:		bei 176°:		bei 190°:	
Kohlenſtoff	66,16	65,78	62,54	62,60	58,42	58,03
Waſſerſtoff	9,83	9,64	9,45	9,05	9,12	9,09
Schwefel	22,98	22,54	20,12	19,99	16,88	15,74
Sauerſtoff	1,03	2,04	7,89	8,36	15,58	17,14
	100.	100.	100.	100.	100.	100.

D. Ueberſ.

und Queckſilberoxydulſalze werden davon ſchwarz, Queckſilberchlorid aber weiß gefällt. Das Oel verbindet ſich nicht mit Ammoniak und verhält ſich indifferent gegen wäſſerige und alkoholiſche Kalilöſung. Von Salpeterſäure wird es zerſetzt, wobei der Schwefel zu Schwefelſäure oxydirt wird.

Die Asa foetida wird in der Heilkunde ziemlich häufig angewendet. Sie verdankt ihre Wirkſamkeit dem flüchtigen Oele und dem Harze. Ungeachtet ihrer ſo unangenehmen Eigenſchaften bedienen ſich die Orientalen derſelben doch, um ihre Speiſen zu würzen.

4015. Euphorbium. **Euphorbe. Euphorbium.** Dieſes Gummiharz wird durch Einſchnitte aus **Euphorbia officinalis, Euphorbia antiquorum** und **Euphorbia canariensis**, welche Sträucher im Innern von Afrika wachſen, erhalten.

Wenn dieſer Saft aus der Pflanze fließt, ſo bleibt er am Grunde der Stacheln hängen, häuft ſich daſelbſt an, trocknet darauf ein und bildet jene Thränen, wie ſie im Handel vorkommen.

Das Euphorbium ſtellt unregelmäßige, gelbliche, durchſcheinende, leicht zu pulvernde und ziemlich häufig mit fremden Subſtanzen vermengte Körner dar. Es iſt geruchlos und ſcheint im erſten Augenblick geſchmacklos zu ſeyn, bald aber äußert es einen ſo ſcharfen Geſchmack, daß Zunge und Gaumen entzündet werden. Beim Pulvern dieſes Harzes muß man die größte Vorſicht anwenden, weil ſonſt Naſe und Augen bald vom Staube entzündet würden.

Das Euphorbium iſt manchmal innerlich als Abführungsmittel angewendet worden, allein auf ſeinen Gebrauch folgten faſt immer die traurigſten Zufälle. Man darf es daher nur äußerlich anwenden, wo es eine jener der Canthariden beinahe gleiche blaſenziehende Wirkung äußert.

Das Harz, welches den größeren Theil des Euphorbiums ausmacht, iſt in ätzenden Alkalien unauflöslich. Alkohol löst es leicht auf; von concentrirter Schwefelſäure wird es mit rother Farbe aufgelöst, und durch Waſſer aus dieſer Löſung wieder präcipitirt; Salpeterſäure verwandelt es in der Wärme in eine

gelbe bittere Subſtanz. Es beſitzt nach Johnſton folgende Zuſammenſetzung:

$$C_{80}\ H_{62}\ O_{6}.$$

Außer dieſem Harze enthält das Euphorbium auch noch ein in Alkohol ſchwer lösliches Unterharz, welches erhalten wird, wenn man das mit kaltem Alkohol behandelte Euphorbium kurze Zeit mit Alkohol kocht. Beim Erkalten ſcheidet ſich daſſelbe als weiße, häutige Maſſen ohne kryſtalliniſche Structur aus. Es iſt nach H. Roſe gewöhnlich ebenſo zuſammengeſetzt, wie das Betulin, wird aber bei verſchiedenen Bereitungen nicht immer von gleicher Zuſammenſetzung erhalten und, ähnlich dem Elemi-Unterharze, beim längeren Kochen mit Alkohol und langſamen Verdampfen der weingeiſtigen Löſung in ein in Alkohol leicht lösliches Harz verwandelt, welches weniger Kohlenſtoff enthält.

Das Euphorbium beſteht nach den Analyſen von Braconnot, Pelletier und Brandes aus:

	Braconnot.	Pelletier.	Brandes.
Harz	37,0	60,8	43,77
Wachs	19,0	14,4	14,93
Caoutchouc	—	—	4,84
Aepfelſaurem Kalk	20,5	12,2	18,82
Aepfelſaurem Kali	2,0	1,8	4,90
Pflanzenſchleim	—	2,0	—
Holztheilen	13,5	—	5,60
Schwefelſaurem Kali und Kalk .	—	—	0,55
Phosphorſaurem Kalk	—	—	0,15
Waſſer und flüchtigem Oel . .	5,0	8,0	5,40
Verluſt	3,0	8	1,04
	100,0.	100,0.	100,00.

Bei der Vergleichung obiger Zahlen ſieht man, daß die Beſtandtheile des Euphorbiums in den verſchiedenen Proben in einem ſehr veränderlichen Verhältniſſe enthalten ſind.

4016. Galbanum. Mutterharz. **Galbanum.** Dieſes Gummiharz ſoll von **Bubon Galbanum** kommen, welche Pflanze in Afrika und beſonders in Aethiopien wächst. Es fließt zuweilen von ſelbſt aus, am häufigſten aber wird es durch in den Stengel gemachte Einſchnitte erhalten.

Im Handel kommt das Galbanum in einzelnen Körnern und in aus Körnern beſtehenden Stücken vor. Erſtere ſind rund, durchſcheinend, inwendig weiß und äußerlich röthlichweiß. Je weniger es gefärbt iſt, deſto mehr wird es geſchätzt. Es enthält ein farbloſes und klares flüchtiges Oel, welches zugleich nach Galbanum und nach Campher riecht, und brennend, hintennach kühlend und bitter ſchmeckt.

Das Galbanum beſteht nach Meißner und Pelletier aus:

	Meißner.	Pelletier.
Harz	65,8	66,86
Gummi	27,6	19,28
Pflanzenſchleim	1,8	—
Flüchtigem Oel	3,4	6,34
Waſſer	2,0	
Unauflöslicher Subſtanz	2,8	7,52
	103,4	100,00.

Das Harz beſitzt eine ſonderbare Eigenſchaft; wenn man daſſelbe bei einer Temperatur von 120° bis 130° erhitzt, ſo erhält man daraus unter anderen Produkten ein ſchön indigblaues Oel. Dieſes Oel löst ſich leicht in Alkohol auf, welchem es ſeine Farbe mittheilt. Säuren und Alkalien verändern es nicht, wofern dieſelben nicht ſo concentrirt ſind, daß ſie das Oel ſelbſt zerſetzen. Die Zuſammenſetzung des Galbanumharzes wird nach Johnſton ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{80}\ H_{54}\ O_7.$$

Jalappenharz. **Résine de jalap. Resina Jalappae.** Es wird aus der Wurzel von **Convolvulus Jalappa** erhalten. Sein Geſchmack iſt ſcharf und bitter; ſein characteriſtiſcher Geruch tritt beſonders beim Erwärmen oder Reiben deutlich hervor. In Alkohol iſt es leicht auflöslich, weniger in Aether. Von Eſſigſäure und Eſſigäther wird es auch ſehr gut aufgelöst. Gießt man in eine alkoholiſche Auflöſung des Jalappenharzes eine gleichfalls alkoholiſche Auflöſung von eſſigſaurem Bleioxyd, ſo wird ein Theil des Harzes als Bleioxyd-Reſinat präcipitirt. Wird der aufgelöst gebliebene Theil von Eſſigſäure und Bleioxyd befreit, ſo erhält man ihn beim Verdampfen als eine durchſichtige, farbloſe, harz-

artige Subſtanz. Herberger hat dieſelbe wegen der Eigenſchaft, ſich in einigen Säuren zu löſen, als eine Pflanzenbaſis betrachtet, indeſſen genügt dieſe Eigenſchaft allein nicht, um dieſes Harz zu den wirklichen Alkalien zählen zu können.

Das Jalappenharz beſitzt nach Johnſton folgende Zuſammenſetzung:

$$C_{80}\ H_{68}\ O_{18}.$$

Nativelle hat kürzlich ein Verfahren bekannt gemacht, durch welches man das Jalappenharz völlig weiß erhalten kann. Es beſteht darin, daß die zerſchnittenen Wurzeln mehrmals mit kochendem Waſſer behandelt und dann im erweichten Zuſtande ausgepreßt werden. Man wiederholt dieſe Behandlung ſo oft, bis das Waſchwaſſer ungefärbt durchläuft. Die durch Waſſer vom Farbeſtoff befreiten Wurzeln werden hierauf mit kochendem Alkohol von 0,65° behandelt. Wenn dieſes Vehikel nichts mehr aufnimmt, ſo vereiniget man alle alkoholiſchen Flüſſigkeiten, ſchüttelt ſie mit etwas Thierkohle, filtrirt und deſtillirt ſie im Waſſerbade. Das zurückbleibende Harz ſtellt getrocknet eine ſehr zerreibliche Maſſe dar, welche ebenſo weiß wie Stärkmehl iſt.

Das Jalappenharz wirkt als draſtiſches Abführungsmittel ſchon in einer Gabe von einigen Gran. *)

*) Wir müſſen obige chemiſche Geſchichte des Jalappenharzes mit folgenden Bemerkungen ergänzen:

Außer der eigentlichen knolligen, ſchweren Jalappenwurzel, welche nach neueren Beſtimmungen nicht von Convolvulus Jalappa, ſondern oon Ipomaea Schiedeana, Zuccar. erhalten wird, kommt ſeit einiger Zeit eine zweite Sorte unter dem Namen Stipites Jalappae vor. Dieſe iſt leicht und faſerig, und ſtammt von Ipomaea orizabensis, Pellete.

Das Harz nun, welches aus der eigentlichen officinellen, knolligen Wurzel dargeſtellt wird, iſt in mehrfacher Beziehung verſchieden von dem aus den ſogenannten Jalappenſtengeln erhaltenen, und namentlich dadurch, daß es ſich, wie ſchon Cadet de Gassicourt gezeigt hat, in Aether nur zum Theil auflöst, während das Harz aus den ſogenannten Jalappenſtengeln vollkommen in Aether löslich iſt.

Beide Harze ſind kürzlich von Kayſer (Ann. d. Chem. u. Pharm. LI, 81) näher chemiſch unterſucht worden. Befreit man das Harz aus der wirklichen Jalappenwurzel durch Aether von dem darin löslichen Beſtandtheil, ſo ſtellt es zerrieben ein weißes, geruch- und geſchmackloſes Pulver dar, deſſen alkoholiſche Löſung ſchwach ſauer reagirt. In fixen ätzenden und kohlenſauren Alkalien iſt es in der

Bdellium. Bdellium. Das Bdellium kommt von einem noch unbekannten, in der Levante wachſenden Baume.

Gewöhnlich trifft man es im Handel in mehr oder minder großen, röthlich-grauen, halbdurchſichtigen Stücken von mattem, wachsartigem Bruche. Es beſitzt einen ſchwachen, aber unangenehmen Geruch und einen widrigen, terpenthinartigen

---

Wärme vollſtändig löslich; Säuren ſchlagen es aus dieſer Löſung nicht wieder nieder. In ſtarkem Ammoniak iſt es in der Kälte vollſtändig mit hellbräunlicher Farbe löslich; nach Verjagung des überſchüſſigen Ammoniaks durch Erwärmen erhält man eine neutrale Löſung, die in allen Verhältniſſen mit Waſſer und Alkohol miſchbar iſt und durch ſalpeterſaures Silberoxyd, neutrales eſſigſaures Bleioxyd, Chlorbarium und ſchwefelſaures Kupferoxyd nicht gefällt wird. Nur durch baſiſch eſſigſaures Bleioxyd erhält man darin einen flockigen Niederſchlag. Eſſigſäure löst das Harz leicht auf; von concentrirter Salpeterſäure wird es in der Kälte unverändert, in der Wärme aber unter Zerſetzung aufgelöst; concentrirte Schwefelſäure färbt es ſchön carminroth. Bei 150° ſchmilzt es zu einer hellgelben durchſichtigen Maſſe.

Die Zuſammenſetzung dieſes Harzes, welches wegen der Eigenſchaft, mit conc. Schwefelſäure ſich ſchön roth zu färben, dem Namen Rhodeoretin erhalten hat, kann ausgedrückt werden durch die Formel: $C_{84}\ H_{70}\ O_{20}$.

Das Rhodeoretin erleidet unter dem Einfluſſe der Alkalien und anderer Oxyde eine Veränderung, indem es durch Aufnahme von Waſſer in einen amorphen, in Waſſer und Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen, bitter ſchmeckenden, ſchmelzbaren Körper umgewandelt wird, der Hydrorhodeoretin genannt worden iſt, weil er dieſelbe Reaction mit Schwefelſäure zeigt, wie das Rhodeoretin. Er beſteht aus $C_{84}\ H_{72}\ O_{21}$. Seine Bleiverbindung hat zur Formel $C_{84}\ H_{72}\ O_{21} + 2PbO$, die Barytverbindung: $2C_{84}\ H_{72}\ O_{21} + BaO$ und das Kaliſalz $3C_{84}\ H_{72}\ O_{21} + KlO$. Die Bildung des Hydrorhodeoretins macht es erklärlich, warum das Rhodeoretin aus ſeiner Auflöſung in Alkalien durch Salzſäure nicht wieder niedergeſchlagen und durch alkaliſche Erdſalze und neutrale Metalloxyde nicht als unlösliche Verbindung ausgeſchieden wird. Nur mit Bleieſſig entſteht ein Niederſchlag, aus welchem reines Hydrorhodeoretin erhalten wird, wenn man ihn mit Waſſer anrührt und durch Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt.

Läßt man auf Rhodeoretin in alkoholiſcher Löſung ſalzſaures Gas einwirken, ſo zerfällt es, ähnlich dem Salicin und Phlorhizin, in Traubenzucker und in einen dickflüſſigen, ölartigen, ſtark, aber nicht unangenehm riechenden, ſchwer flüchtigen, brennbaren, in Waſſer unlöslichen, in Alkohol und Aether löslichen Stoff, der den Namen Rhodeoretinol bekommen hat. Kalilauge und concentrirte kalte Schwefelſäure wirkt nicht darauf ein. Auf ähnliche Weiſe wie das Rhodeoretin wird auch das Hydrorhodeoretin durch Salzſäure zerſetzt.

Was nun den in Aether löslichen Theil des Jalappenharzes anbelangt, ſo ſtellt derſelbe nach dem Verdunſten des Aethers eine bräunlichgelbe, klare, flüſſige Maſſe dar, die ziemlich ſtark ſauer auf Lakmus reagirt, auf Papier einen Fettfleck hinterläßt, einen ſehr ſtarken, unangenehmen, dem der Jalappenwurzel ähn-

Geſchmack. Es enthält ein flüchtiges Oel, welches ſchwerer als Waſſer iſt. Das Harz iſt durchſichtig, ſehr zerreiblich und wird bei 100° weich. Es löst ſich beim Behandeln des gepulverten Bdelliums mit Alkohol mit gelber Farbe auf, und bleibt beim Verdampfen der Löſung als gelbe Maſſe zurück. Nach Johnſton wird ſeine Zuſammenſetzung ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{80}\,H_{62}\,O_{5}.$$

---

lichen Geruch und einen kratzenden Geſchmack beſitzt. In Eſſigſäure, Salzſäure und Salpeterſäure iſt ſie ſelbſt beim Erwärmen unauflöslich. In alkaliſchen Laugen löst ſie ſich auf, und wird daraus durch Salzſäure unverändert abgeſchieden. Die alkoholiſche Löſung wird von einer alkoholiſchen Löſung von eſſigſaurem Bleioxyd gelb gefällt. Dieſe weichharzige Maſſe kryſtalliſirt, wenn ſie mit Waſſer längere Zeit in Berührung gelaſſen wird, und verwandelt ſich zum Theil in prismatiſche Nadeln.

Das Harz aus der Wurzel der Ipomaea orizabensis iſt, wie ſchon erwähnt, in Aether ganz löslich und dadurch ſchon vom eigentlichen Jalappenharze verſchieden. Mit Thierkohle entfärbt, ſtellt es zerrieben ein faſt weißes Pulver dar, das ſich in der Wärme vollſtändig in ätzenden und kohlenſauren Alkalien auflöst und aus dieſer Löſung durch Salzſäure in weißen Flocken ausgeſchieden wird. Von concentrirter Schwefelſäure wird es mit purpurrother Farbe gelöst, und nach einiger Zeit ſcheidet ſich ein braunes, ſchmieriges Harz aus. Es beſitzt weder Geruch noch Geſchmack, iſt ſehr leicht zu pulvern und ſchmelzbar. Die Zuſammenſetzung dieſes Harzes, für welches der Name Pararhodeoretin vorgeſchlagen worden iſt, wird nach Kayſer ausgedrückt durch die Formel: $C_{84}\,H_{68}\,O_{18}$. Es ſcheint, daß Johnſton daſſelbe Harz analyſirt, daſſelbe aber nicht zuvor mit Thierkohle entfärbt hat, weßhalb er dafür eine andere Zuſammenſetzung fand als Kayſer.

Durch das Verhalten zu concentrirter Schwefelſäure kann das Jalappenharz von mehreren andern Harzen, namentlich von Colophonium, Scammonium, Guajac-, Lerchenſchwamm-, Sandrac-, Maſtix-, Olibanum-Harz unterſchieden werden, indem dieſe von concentrirter Schwefelſäure nicht mit purpurrother Farbe aufgelöst werden.

Daß es bei der Bereitung des Jalappenharzes zweckmäßig ſey, aus der Wurzel vor der Behandlung mit Weingeiſt die extraktiven Theile durch Waſſer zu entfernen, hat ſchon vor mehreren Jahren Apotheker Gummi (Buchners Repert. XXVI, 106) angegeben. Ebenſo iſt zuerſt in Deutſchland durch Th. Martius (Kaſtn. Archiv VI, 382) die Erfahrung gemacht worden, daß das Jalappenharz durch Behandlung ſeiner alkoholiſchen Löſung mit Thierkohle entfärbt werden könne. Die oben mitgetheilte Bereitungsmethode von Nativelle iſt alſo nur eine zweckmäßige Combination des Verfahrens von Gummi und Martius.

D. Ueberſetzer.

Nach Pelletier ſind im Bdellium die näheren Beſtandtheile in folgender Menge enthalten:

Harz	59,0
Auflösliches Gummi . . .	9,2
Baſſorin	30,6
Flüchtiges Oel nebſt Verluſt .	1,2
	100,0.

Olivengummi. Gomme d'olivier. Aus dem wilden Olivenbaum fließt ein harzartiger Saft aus, welcher zu rundlichen, mehr oder minder gefärbten Maſſen erſtarrt. Dieſe Subſtanz wird wegen ihrer Eigenſchaft, beim Erhitzen angenehm riechende Dämpfe zu verbreiten, in Italien zum Räuchern der Krankenzimmer gebraucht.

Pelletier hat das Olivengummi zuerſt unterſucht und darin gefunden: Harz, einen beſondern kryſtalliſirbaren Stoff, den er Olivil genannt hat, und etwas Benzoëſäure.

Nach der neueſten Unterſuchung von Sobrero *) ſcheint das Olivengummi vier verſchiedene Materien zu enthalten, nämlich 1) ein Harz, welches in Aether und heißem Alkohol löslich iſt, und ſich aus letzterem beim Erkalten größtentheils wieder ausſcheidet; 2) ein in Aether nur wenig lösliches Harz, das ſich aber ſowohl in der Wärme als auch in der Kälte in Alkohol ſehr leicht auflöst; 3) eine gummiartige, in Aether und Alkohol unlösliche, in Waſſer nur wenig lösliche Subſtanz; 4) Olivil.

Um das Olivil darzuſtellen, bedient man ſich nach Sobrero folgender Methode: das gepulverte Gummiharz wird zuerſt 24 Stunden lang unter wiederholter Erneuerung der Flüſſigkeit mit Aether digerirt, hierauf mit ſiedendem Alkohol behandelt und dieſer ſchnell filtrirt. Beim Erkalten geſteht die Flüſſigkeit zu einem Kryſtallbrei, welcher auf ein Filtrum gebracht wird, um die Mutterlauge ablaufen zu laſſen. Durch Waſchen mit etwas kaltem Alkohol von 36° und Umkryſtalliſiren aus Alkohol wird das ausgeſchiedene Olivil vollkommen weiß erhalten.

Das auf dieſe Weiſe dargeſtellte Olivil iſt weiß, geruch-

*) Ann. der Chem. u. Pharm. LIV, 67.

los und von bitterſüßlichem Geſchmacke. In der Wärme ſchmilzt es zu einer durchſichtigen Flüſſigkeit, die beim Erkalten zu einer amorphen, im hohen Grade idioelektriſchen Maſſe erſtarrt. In kochendem Alkohol iſt es in jedem Verhältniße löslich; beim Erkalten ſcheidet es ſich, wenn die Löſung concentrirt iſt, in Geſtalt ſtärkmehlartiger Körner aus, im entgegengeſetzten Falle und beſonders, wenn man langſam abkühlt, kryſtalliſirt es in weißen, durchſichtigen Prismen, welche ſich ſternförmig um einen Mittelpunkt vereinigen. Aether löst das Olivil nur in geringer Menge; beim Verdampfen erhält man keine regelmäßigen Kryſtalle. Holzgeiſt löst es ebenfalls, ebenſo fixe und flüchtige Oele. Auch in Waſſer iſt es löslich, beſonders in der Wärme, und kryſtalliſirt daraus recht gut, wenn das Olivil ganz rein war und man die ungefähr bei + 70° geſättigte Löſung langſam erkalten läßt. Auf Pflanzenfarben beſitzt es keine bemerkliche Reaction, und vermag die kohlenſauren Alkalien nicht zu zerſetzen. Ammoniak und die fixen ätzenden Alkalien löſen es in der Kälte leicht auf; Eſſigſäure präcipitirt es wieder aus dieſer concentrirten Löſung. Die Auflöſung in Kalilauge färbt ſich anfangs gelblich, dann blaßgrün, endlich braun, welche Färbung durch den Sauerſtoff der Luft begünſtiget zu werden ſcheint. Säuren fällen aus dieſer Löſung einen in Waſſer wenig, in Alkohol und Aether leicht löslichen Körper, der einige Analogie mit den Harzen zu haben und den Baſen gegenüber die Rolle einer ziemlich ſtarken Säure zu ſpielen ſcheint. Schwache Säuren und ſtark verdünnte Mineralſäuren üben keine bemerkliche chemiſche Wirkung auf das Olivil aus; Salpeterſäure aber oxydirt es mit großer Heftigkeit, wobei die Flüſſigkeit eine tief rothgelbe Farbe annimmt. Es deſtillirt Blauſäure über, und als Rückſtand erhält man Oxalſäure. Chlor greift das Olivil ſehr raſch an. In der wäſſerigen Löſung entſteht dadurch ein brauner, flockiger Niederſchlag, der in Waſſer wenig, leicht aber in Alkohol löslich iſt; gleichzeitig bildet ſich Chlorwaſſerſtoffſäure. Das Olivil ſchmilzt unter Waſſer ſchon bei 70°. Allein ohne Waſſer können die Kryſtalle bis auf 120° ohne Veränderung erhitzt werden; bei dieſer Temperatur aber ſchmelzen ſie vollſtändig. Das Olivil verwandelt ſich dabei in eine amorphe Maſſe, deren Schmelzpunkt wieder bei

70 ° liegt. Löst man aber dieſe in Alkohol auf, und läßt ſie kryſtalliſiren, ſo ſteigt der Schmelzpunkt wieder auf 120 °.

Das aus abſolutem Alkohol kryſtalliſirte und das aus Waſſer kryſtalliſirte und nachher geſchmolzene Olivil iſt waſſerfrei und beſteht nach Sobrero aus $C_{56}\ H_{36}\ O_{10}$. Wird das aus Waſſer kryſtalliſirte Olivil im luftleeren Raum getrocknet, ſo ſtellt es ein Hydrat dar und beſteht aus $C_{56}\ H_{36}\ O_{10} + H_2O$. Ein zweites Hydrat, $C_{56}\ H_{36}\ O_{10} + 2\,H_2O$, wird erhalten, wenn man das aus Waſſer kryſtalliſirte Olivil ſo lange zwiſchen Fließpapier preßt, bis es pulvrig und trocken anzufühlen iſt.

Das Olivil verbindet ſich mit Bleioxyd zu einer in Waſſer unauflöslichen Verbindung, deren Zuſammenſetzung aber ſehr veränderlich iſt.

Concentrirte Schwefelſäure und Salzſäure entziehen bei ihrer Einwirkung auf Olivil dieſem Sauerſtoff und Waſſerſtoff in dem Verhältniſſe, wie ſie Waſſer bilden, und verwandeln es in einen aus der Auflöſung in dieſen Säuren durch Waſſer mit rother Farbe präcipitirbaren Körper, der den Namen Olivirutin erhalten hat, deſſen Zuſammenſetzung, Farbe und Eigenſchaften indeſſen nach der Temperatur, Concentration der Säure und Zeit, während welcher die Reaction vor ſich gegangen iſt, verſchieden ſind.

Das Olivil oxydirt ſich mit der größten Leichtigkeit; einige Tropfen ſeiner wäſſerigen Auflöſung trüben augenblicklich Chlorgoldlöſung, indem ſie das Metall ausſcheiden; auf dieſelbe Weiſe wird ſalpeterſaures Silberoxyd reducirt; eine Auflöſung von ſchwefelſaurem Kupferoxyd färbt ſich beim Kochen mit Olivil ſogleich hellgrün.

Kocht man eine wäſſerige Olivillöſung mit Bleihyperoxyd, ſo wird dieſes ſogleich entfärbt und nach und nach in eine bräunliche Verbindung von Bleioxyd mit einem Oxydationsprodukt des Olivils umgewandelt. Während dieſer Operation entwickelt ſich kein Gas. Wird die Bleiverbindung durch Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt, der Niederſchlag auf einem Filtrum geſammelt und mit Alkohol ausgezogen, ſo erhält man eine Löſung, die beim Verdampfen einen harzartigen Körper hinterläßt.

Vermiſcht man eine Auflöſung von Olivil mit einer Auflöſung von doppelt chromſaurem Kali und kocht, ſo entſteht ein reichlicher Niederſchlag von bräunlichen Flocken, welcher bald darauf körnig und grünlich wird und eine Verbindung von Chromoxyd mit oxydirtem Olivil darſtellt, welche beſteht aus:

$$C_{56}\ H_{36}\ O_{13} + Cr_2\ O_3.$$

Die Bildung dieſer Verbindung aus Olivil und Chromſäure wird durch folgende Gleichung verſinnlichet:

$$C_{56}\ H_{36}\ O_{10} + 2\,Cr\ O_3 = C_{56}\ H_{36}\ O_{13} + Cr_2\ O_3.$$

Eine wäſſerige Löſung von Chromſäure mit Olivillöſung vermiſcht, giebt daſſelbe Reſultat wie doppelt chromſaures Kali.

Beim Erhitzen des Olivils bis zur beginnenden Zerſetzung entweichen daraus Dämpfe von ſtark ſaurer Reaction und einem dem Benzoïn ähnlichen Geruche, die ſich an der Luft entzünden und mit rußender Flamme brennen.

Wird es der trocknen Deſtillation unterworfen, ſo geht Waſſer und eine ölartige Säure über, welche den Namen Pyrolivilſäure bekommen hat. Dieſelbe iſt im reinen Zuſtand farblos, gewöhnlich aber etwas braun gefärbt, ſchwerer als Waſſer, von ſehr angenehmem, dem des Gewürznelkenöles gleichem Geruch und Geſchmack. Sie löst ſich ſehr wenig in Waſſer, und theilt dieſem ſaure Reaction und die Eigenſchaft, Bleieſſig zu fällen, mit; in Alkohol und Aether iſt ſie leicht löslich; die alkoholiſche Löſung wird durch Waſſer getrübt und ſcheidet dann den größten Theil des Oeles wieder aus. Der Luft ausgeſetzt, färbt ſich die Säure bald braun, ſpäter rothbraun. Sie löst ſich vollkommen in Kalilauge, und dieſe Löſung ſchwärzt ſich bei Zutritt der Luft unter Ausſcheidung von ſo viel Kohle, daß ſie davon undurchſichtig wird. Salpeterſäure verwandelt dieſe ölartige Säure in kurzer Zeit unter gleichzeitiger Bildung von Pikrinſäure in eine harzartige Subſtanz. Eine Löſung von ſalpeterſaurem Silberoxyd wird davon augenblicklich unter Ausſcheidung metalliſchen Silbers getrübt. Der Siedepunkt dieſer Säure iſt ſehr hoch und ſcheint über 200° zu liegen.

Die Zuſammenſetzung der Pyrolivilſäure wird nach Sobrero ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{40}\ H_{26}\ O_5.$$

Eine Verbindung dieſer Säure mit Bleioxyd, welche beim Vermiſchen einer alkoholiſchen Löſung der Säure mit einer mit Alkohol verſetzten Löſung von dreifach baſiſchem eſſigſaurem Bleioxyd als weißer flockiger Niederſchlag, Auflöſen des letzteren in Alkohol und Abdampfen der Löſung erhalten wird, beſteht aus $C_{40}\ H_{24}\ O_4 + 2\,PbO$.

Es iſt bemerkenswerth, daß die freie Pyrolivilſäure dieſelbe Zuſammenſetzung und auch denſelben Geruch und Geſchmack beſitzt, wie die Nelkenſäure, von welcher ſie aber doch durch einige Eigenſchaften verſchieden zu ſeyn ſcheint.

4017. **Gummigutt. Gomme gutte. Gummi Guttae.** Das wahre Gummigutt, welches aus Oſtindien und von der Inſel Ceylon zu uns kommt, iſt lange von **Cambogia Gutta** Linne, welche Pflanze auf der Küſte von Malabar wild wächst, hergeleitet worden. Dieſer Baum ſcheint wirklich einen gelben Saft zu liefern, welcher nach dem Trocknen eine Gummiguttſorte, aber von geringerer Güte bildet. Die Naturforſcher leiten jetzt nach der Meinung Königs das ächte Gummigutt von **Stalagmites cambogioïdes** ab, welcher Baum beſonders beinahe auf der ganzen Inſel Camboja und auf Ceylon wächſt.

Der durch Einſchnitte in die Rinde erhaltene Saft wird an der Sonne getrocknet und hierauf in Formen gebracht, wie wir ihn im Handel ſehen.

Das Gummigutt kommt gewöhnlich als walzenförmige Stücke vor, welche auswendig gelbbraun und inwendig röthlichgelb ſind. Es iſt zerreiblich, hart und auf dem Bruche glänzend und undurchſichtig. Es beſitzt keinen Geruch, aber einen ſcharfen Geſchmack, der aber erſt nach einer Weile wahrgenommen wird. Sein Pulver iſt ſehr ſchön reingelb. Mit Waſſer bildet es eine Art Emulſion von prächtig gelber Farbe; Alkohol löst es zu einer klaren, rothen Flüſſigkeit auf. Auch von verdünnter Kalilauge wird es mit intenſiv rother Farbe aufgelöst. Das Gummigutt enthält nach Braconnot 80 Theile gelbes Harz, 19 Theile Gummi und 0,5 fremdartige Einmengungen.

Das im Gummigutt enthaltene Harz kann vom Gummi mittelſt Alkohol nicht vollſtändig getrennt werden; man muß zu dieſem Zwek Aether anwenden, welcher es volllſtändig

mit gelber Farbe auflöst. Nach dem Verdampfen der Auflöſung bleibt es als hyacinthrothe, durchſcheinende Maſſe zurück, die beim Zerreiben in ein ſchön gelbes Pulver verwandelt wird. Chlor entfärbt es und bildet damit eine in Waſſer unauflösliche Verbindung, worin die Gegenwart des Chlors oder der Salzſäure erſt bei der Zerſtörung in der Hitze wahrgenommen werden kann. Durch Salpeterſäure wird es in der Kochhitze in Oxalſäure und Pikrinſäure verwandelt.

Um dieſes Harz auszuziehen, wählt man Ceylon'ſches Gummigutt in Kuchen, welches gegen 75 Procent Harz enthält. Man erhält es leicht durch Behandlung des fein gepulverten Gummigutts mit abſolutem Aether; dieſer färbt ſich dunkelgelb und hinterläßt beim Verdampfen eine hyacinthrothe, zuerſt klebrige Maſſe, welche erſt bei höherer Temperatur hart und brüchig wird.

Das Pulver dieſes Harzes iſt gelb. Es iſt unauflöslich in Waſſer, ſehr löslich in Aether, minder löslich in Alkohol. Die alkoholiſche Löſung wird durch Ammoniak nicht getrübt. In der Wärme löst ſich das Pulver in Ammoniak mit tief hyacinthrother Farbe auf, in welcher Auflöſung durch kohlenſaures Kali oder kohlenſaures Ammoniak ein Niederſchlag entſteht. Dieſer Niederſchlag löst ſich leicht in reinem Waſſer; ein Zuſatz von Salzſäure präcipitirt daraus das Harz in gelben Flocken. In der Löſung des Harzes in Ammoniak bringt ſalpeterſaures Silberoxyd einen bräunlichgelben, in überſchüſſigem Ammoniak leicht löslichen, neutrales eſſigſaures Bleioxyd einen gelblich rothen, baſiſch-eſſigſaures Bleioxyd einen dunkel orangefarbenen, Barytſalze einen ziegelrothen, Eiſenoxydulſalze einen braunen, Zinnoxydulſalze einen ſchön gelben, ſchwefelſaures Kupferoxyd einen grünen Niederſchlag hervor. Das Harz zerſetzt in der Siedhitze die kohlenſauren Alkalien; es löst ſich in ſchwachen Aetzlaugen auf; ſeine alkoholiſche Auflöſung röthet Lackmuspapier. Dieſen Eigenſchaften zufolge muß dieſe Subſtanz als eine Säure betrachtet werden; die Eigenſchaft, von verdünnten alkaliſchen Laugen aufgelöst zu werden, während concentrirte Laugen und concentrirte Kochſalzlöſung aus dieſer Löſung eine in Waſſer lösliche Verbindung abſcheiden, nähert dieſes Harz den fetten Säuren.

Man kann die Kaliverbindung leicht darſtellen, wenn man das Harz in der Siedhitze mit kohlenſaurem Kali behandelt. Damit die Auflöſung vollkommen ſey, darf die Flüſſigkeit nicht zu concentrirt ſeyn; die klare Löſung wird zur Trockne eingedampft und dann mit abſolutem Alkohol behandelt, welcher die Harzverbindung auflöst und das überſchüſſige kohlenſaure Kali zurückläßt. Setzt man zur wäſſerigen Auflöſung des neutralen Kaliſalzes eine geſättigte Kochſalzlöſung, ſo wird die Verbindung unlöslich und dieſe Abſcheidung findet unter denſelben Bedingungen ſtatt wie jene einer Seife. Die auf dieſe Weiſe abgeſchiedene Verbindung enthält nach Büchner Natron. Setzt man zum Kaliſalz Salzſäure, ſo ſcheidet ſich das Harz als Hydrat aus und verliert das zurückgehaltene Waſſer erſt über 100°.

Das aus dem Gummigutt durch Aether ausgezogene Harz beſteht nach Büchner aus:

Kohlenſtoff	71,87	— 72,22
Waſſerſtoff . . .	7,06	— 7,41
Sauerſtoff	21,07	— 20,37
	100,00	100,00.

Das Silberſalz iſt durch Präcipitation der ammoniakaliſchen Löſung durch ſalpeterſaures Silberoxyd erhalten worden.

Das Bleiſalz wurde aus der ammoniakaliſchen Löſung durch neutrales eſſigſaures Bleioxyd präcipitirt.

Das Barytſalz wurde aus der ammoniakaliſchen Löſung durch Zuſatz von Chlorbaryum abgeſchieden.

Aus der Analyſe dieſer Verbindungen hat Büchner folgende Formeln berechnet, welche den bei der Analyſe erhaltenen Zahlen ziemlich entſprechen.

Harz im Silberſalz . . $C_{120}\ H_{70}\ O_{12}$.
Silberſalz . . . . . . $C_{120}\ H_{70}\ O_{12} + AgO$.
Bleiſalz . . . . $2(C_{120}\ H_{70}\ O_{12}) + 5\,PbO$.
Barytſalz . . . . . . $4(C_{120}\ H_{70}\ O_{12}) + 3\,BaO$.

Das Gummi, welches im Gummigutt das Harz begleitet, beſitzt nach Büchner dieſelbe Zuſammenſetzung wie das Stärkmehl; unter Einfluß von Schwefelſäure und Waſſer verwandelt es ſich in eine zuckerige Subſtanz, welche nicht gährungs-

fähig zu ſeyn ſcheint; durch Salpeterſäure wird es in Schleimſäure verändert.

Außer dem in Aether löslichen Harz und dem Gummi enthält das Gummigutt nach Büchners Unterſuchung auch noch eine geringe Menge eines in Alkohol und in Waſſer löslichen Farbeſtoffs.

Das Gummigutt wird wegen ſeiner abführenden Eigenſchaften in der Medicin innerlich angewendet. Am meiſten aber wird es in der Malerei gebraucht.

4018. Myrrhe. **Myrrhe. Myrrha.** Dieſes Gummiharz fließt aus einem Baume, **Balsamodendron Myrrha** nach Ehrenberg, welcher in Arabien und Abyſſinien wächſt.

Im Handel kommt die Myrrhe in ſchweren, rothbraunen, unregelmäßigen, halbdurchſichtigen, zerbrechlichen, auf dem Bruche glänzenden Stücken und Körnern vor. Die größten Stücke zeigen in ihrem Innern weiße, halbkreisförmige Streifen, welche man mit den Abſchnitzeln der Nägel verglichen hat, weßhalb dieſe Sorte **Myrrha unguiculata** genannt worden iſt. Manchmal erſcheint ſie auch in großen gelblichen, halbdurchſichtigen Körnern, welche dem Bdellium ſehr ähnlich ſind und keinen ſo ſtarken Geruch und Geſchmack beſitzen, als die vorhergehende Sorte. Beim Erwärmen ſchmilzt die Myrrhe nicht vollſtändig. Sie löst ſich beinahe ganz in Waſſer auf und bildet damit eine gelbliche Milch, welche bei der Deſtillation ein ätheriſches Oel giebt. Beim Zerreiben erhält man ein zuſammenballendes Pulver von durchdringendem Myrrhengeruch und gewürzhaftem, bitterlichem Geſchmacke, welches auf Papier einen Fettflecken hervorbringt.

Nach Ruickholdt (Archiv d. Pharm. XCI, 1) enthält die Myrrhe:

Aetheriſches Oel	2,183
Harz	44,760
Gummi (Arabin)	40,818
Waſſer	1,475
Unreinigkeiten	3,862
Kohlenſauren Kalk mit kohlenſaurer Magneſia, etwas Gyps und Eiſenoxyd (in der Aſche)	3,651
	96,748.

Das ätheriſche Oel kann aus der Myrrhe durch Deſtillation mit Waſſer in einem gewöhnlichen lufthaltigen Apparate nicht gut erhalten werden, weil es ſich leicht verharzt. Beſſer gelingt ſeine Abſcheidung, wenn man einen alkoholiſchen Auszug aus der Myrrhe, nachdem davon der Alkohol abdeſtillirt iſt, mit etwas Waſſer bei verſtärkter Hitze deſtillirt.

Das auf dieſe Art erhaltene Oel iſt hell weingelb, dickflüſſig, von ſtarkem myrrhenartigem Geruche und balſamiſchem, campherartigem Geſchmacke. An der Luft wird es dickflüſſiger, dunkler und verharzt ſich. Es iſt leichter als Waſſer und ſchwerer als Alkohol. Aether und Weingeiſt löſen es mit Leichtigkeit auf; letztere Löſung giebt mit Waſſer eine gelblichweiße Milch von ſtark ſaurer Reaction. Auch von fetten Oelen wird es leicht gelöst. Ebenſo löſen es Schwefelſäure, Salpeterſäure und Salzſäure in der Kälte zu einer rothen, durch Waſſer präcipitirbaren Flüſſigkeit auf.

Dieſes Oel iſt von Ruickholdt Myrrhol genannt worden; ſeine Zuſammenſetzung kann ausgedrückt werden durch die Formel:

$$C_{88}\ H_{66}\ O_{4}.$$

Das Harz der Myrrhe, welches Ruickholdt Myrrhin nennt, wird erhalten, wenn ein alkoholiſcher Auszug der Myrrhe in einem Deſtillationsapparate vom größten Theil des Alkohols befreit und dann in einer offenen Schale ohne Zuſatz von Waſſer bei gelinder Wärme eingedampft wird. Es iſt rothbraun, durchſichtig, ſpröde, von muſchligem Bruche und ſchwachem myrrhenartigem Geruch und Geſchmack, wenn es noch ein wenig ätheriſches Oel enthält. Beim Erhitzen entwickelt es viele weiße, myrrhenartig riechende Dämpfe, entzündet ſich leicht und verbrennt. Sein Schmelzpunkt liegt zwiſchen 90 und 95° C. In Aether und Alkohol iſt es vollkommen löslich; die alkoholiſche Löſung giebt mit Waſſer eine gelbliche Milch, welche Lackmuspapier nicht verändert. Aetzkalilauge löst es beim Kochen nur theilweiſe auf. Eſſigſäure und Schwefelſäure geben damit eine klare Flüſſigkeit. Concentrirte Salpeterſäure färbt ſich damit gelblich; das Harz ſchwillt darin zu einer voluminöſen Maſſe an.

Die Zuſammenſetzung dieſes neutralen Harzes wird nach Ruickholdt ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{96}\ H_{64}\ O_{10}.$$

Wird das Myrrhaharz ſo lange bei 168° C. erhitzt, bis es nicht mehr ſchäumt, ſo entweicht daraus eine waſſerklare Flüſſigkeit von ſtark ſaurem Geruch und Geſchmack, ähnlich dem der Eſſigſäure. Der Rückſtand beſteht nach dem Erkalten aus einer dunkelrothbraunen, ſehr ſpröden, durchſichtigen, ſtark glänzenden, faſt geruch- und geſchmackloſen Harzmaſſe, welche in Aether und Alkohol unter Hinterlaſſung von wenigen Flocken klar löslich iſt. Die alkoholiſche Löſung giebt mit Waſſer unter Abſcheidung von Flocken eine gelbliche, ſauer reagirende, milchige Flüſſigkeit. Aetzkali und Eſſigſäure wirken in der Kälte gar nicht, beim Erwärmen ſehr wenig darauf ein. Concentrirte Salpeterſäure nimmt damit einen violetten Schein an und färbt ſich beim Erwärmen gelb. Concentrirte Schwefelſäure löst ſie mit rothbrauner Farbe auf.

Dieſes durch Schmelzen veränderte Harz wird von Ruickholdt Myrrhinſäure genannt, und ſoll beſtehen aus:

$$C_{96}\ H_{64}\ O_{8}.$$

Die Myrrhe wird bisweilen in der Medicin angewendet und macht oft einen Beſtandtheil von Zahnmitteln aus.

Sagapen. Sagapenum. Dieſes Gummiharz erhalten wir aus Egypten, und wird, wie man annimmt, aus **Ferula persica** gewonnen.

Das Sagapen kommt im Handel in Maſſen und manchmal in einzelnen, auswendig röthlichgelben, inwendig etwas blaſſen und halbdurchſichtigen Körnern vor. Durch die Wärme der Hand wird es ſchon weich, und klebt dann leicht an den Fingern. Bei der Deſtillation mit Waſſer giebt es ein flüchtiges Oel. Dieſes iſt blaßgelb, dünnflüßig, leichter als Waſſer, und beſitzt einen ſtarken, unangenehmen, knoblauchartigen Geruch, der jenem der **Asa foetida** ähnlich iſt. Sein Geſchmack iſt anfangs milde, dann erwärmend bitter und zwiebelartig. Dieſes flüchtige Oel ſcheint aus zwei Oelen zu beſtehen, wovon das flüchtigere im hohen Grade zwiebelartig riecht, während das zweite, wenn es von erſterem ganz befreit iſt, einen terpenthinartigen und campherähnlichen Geruch und Ge-

ſchmack beſitzt. An der Luft verharzt es ſich. In Alkohol und Aether iſt es leicht löslich. Das eigentliche Harz des Sagapenum iſt ein Gemeng mehrerer Harze, die man mittelſt Alkohol und Aether von einander trennen kann.

Nach der Analyſe von **Brandes** enthält das Sagapen:

Harz	50,29
Flüchtiges Oel	3,73
Gummi	32,72
Schleim	3,48
Aepfelſauren und ſchwefelſauren Kalk	0,85
Phosphorſauren Kalk	0,27
Waſſer	4,60
Fremde Subſtanzen	3,30
Verluſt	0,76
	100,00.

Das Sagapenharz beſitzt nach **Johnſton** folgende Zuſammenſetzung:

$$C_{80}\ H_{58}\ O_{9}.$$

Das Sagapen macht einen Beſtandtheil des Theriaks aus; nach einigen Vorſchriften kommt es auch zum zuſammengeſetzten Diachylonpflaſter.

4019. **Weihrauch. Encens. Olibanum.** Man hat lange geglaubt, daß dieſes Gummiharz von **Juniperus Lycia** und **thurifera**, in Kleinaſien wachſenden Bäumen herkomme; allein es iſt wahrſcheinlicher, daß es von einer **Amyris**, oder wenigſtens von einem Baume aus der Familie der Terebinthaceen erhalten werde.

Dieſe Meinung wird beſonders durch die in Bengalen gemachte Entdeckung eines Baumes dieſer Gattung unterſtützt, welcher Weihrauch, und zwar die ſchönſte Sorte, die man gegenwärtig im Handel antrifft, liefert. Dieſer Baum iſt **Boswellia serrata**.

Man kennt jetzt zwei Sorten Weihrauch im Handel; den afrikaniſchen, der über Marſeille kommt, und den indiſchen, der direct von Calcutta nach Europa gebracht wird.

Afrikaniſcher Weihrauch. Dieſe Sorte beſteht aus gelben Körnern, welche mit einer größeren Menge röthlicher Körner und rundlicher Stücke gemengt ſind. Die reinſten Kör-

ner ſind länglich oder rund, klein, blaßgelb, nicht leicht zu zerbrechen und am Bruche matt, wachsartig. Beim Kauen werden ſie weich, und beſitzen einen aromatiſchen, etwas ſcharfen Geſchmack.

Die größeren Stücke ſind röthlich, werden zwiſchen den Fingern leicht weich, haben einen ſtarken Geruch und Geſchmack, ſind oft mit Rindenſtückchen verunreiniget, und enthalten kleine Kryſtalle von Kalkſpath, von welchen mehrere vollkommen regelmäßig ſind.

Indiſcher Weihrauch. Er kommt im Handel in gelblichen, halbdurchſichtigen, runden Körnern vor, welche im Allgemeinen größer ſind als jene des afrikaniſchen Weihrauchs; die größten Körner ſind kaum röthlich und enthalten wenig Unreinigkeiten. Dieſe Sorte beſitzt einen angenehmen, aromatiſchen Geſchmack und einen ſtarken Geruch, der jenem des Tacamahacs ſehr ähnlich iſt. Dieſer Weihrauch iſt mehr geſchätzt als der vorhergehende.

Das Olibanum iſt nur theilweiſe in Waſſer und Alkohol auflöslich. In der Wärme ſchmilzt es nur unvollkommen; bei der trocknen Deſtillation giebt es ganz weniges ſaures Waſſer, welches Spuren von Ammoniak enthält, eine große Menge brenzlichen Oeles und einen kohligen Rückſtand. Wird es mit Waſſer deſtillirt, ſo liefert es ein flüchtiges Oel von blaßgelber Farbe, welches einen angenehmen Citronengeruch verbreitet, ein ſpec. Gewicht von 0,866 hat, bei 162° ſiedet und nach Stenhouſe aus C_{70} H_{56} O beſteht, alſo ebenſo zuſammengeſetzt iſt, wie das Oel aus **Mentha viridis** nach Kane.

Das Olibanum enthält nach der Analyſe von Braconnot:

In Alkohol lösliches Harz	56,0
In Waſſer lösliches Gummi	30,8
In Waſſer und Alkohol unauflöslichen Rückſtand .	5,2
Flüchtiges Oel und Verluſt	8,0
	100,0.

Nach Johnſton kommen im Olibanum zwei Harze vor. Das eine, welches aus C_{80} H_{64} O_6 beſteht, macht den größten Theil des käuflichen Olibanums aus, das in runden, undurchſichtigen, harten, brüchigen Stücken, die ſich bei Berührung mit Alkohol mit einer weißen Rinde bedecken, vorkommt.

Dieſes Harz enthält etwas flüchtiges Oel, und verbreitet den angenehmſten Geruch beim Verbrennen. Das andere Harz, deſſen Zuſammenſetzung durch $C_{80}\ H_{64}\ O_4$ ausgedrückt wird und welches in ſeinem Verhalten dem Colophonium ſehr ähnlich iſt, iſt in den helleren, gelben, weniger brüchigen und weniger undurchſichtigen, gewöhnlich in langen Thränen vorkommenden Stücken enthalten.

Der Weihrauch wird hauptſächlich als Parfüm, zu Räucherpulvern und Räucherkerzen angewendet. In der Pharmacie gebraucht man ihn zur Bereitung des Theriaks und zu verſchiedenen Pflaſtern.

4020. **Opoponax. Opoponax.** Dieſes Gummiharz wird von **Pastinaca Opoponax**, einer im Orient, im alten Griechenland, in Sicilien, Italien und der Provence wachſenden Pflanze erhalten. Doch wird es vorzüglich aus der Levante zu uns gebracht.

Das Opoponax beſteht gewöhnlich aus unregelmäßigen, eckigen, undurchſichtigen, leichten und zerreiblichen Körnern. Auswendig hat es eine röthliche, und inwendig eine gelbe, roth marmorirte Farbe. Sein Geſchmack iſt ſcharf und bitter, ſein Geruch ſtark gewürzhaft, jenem der Myrrhe ähnlich. Bisweilen ſieht es wie letztere aus, kann aber davon durch ſeine Leichtigkeit, Undurchſichtigkeit, ſeinen Bruch und Geruch leicht unterſchieden werden.

Nach **Pelletier** beſitzt das Opoponax folgende Zuſammenſetzung:

Harz	42,0
Gummi	33,4
Stärkmehl	4,2
Extraktivſtoff und Aepfelſäure	4,4
Holzfaſer	9,8
Wachs	0,3
Aetheriſches Oel nebſt Verluſt . . .	5,9
	100,0.

Nach **Johnſton** beſteht das Harz aus dem Opoponax aus:

$$C_{80}\ H_{50}\ O_{14}.$$

Das Opoponax wird zur Bereitung des Theriaks und anderer officineller Medikamente gebraucht.

Scammonium. **Scammonée. Scammonium.** Im Handel kommen zwei Scammonium-Sorten vor, welche unter den Namen aleppiſches- und ſmyrniſches Scammonium bekannt ſind. Das erſtere wird aus Convolvulus Scammonia gewonnen; das zweite, welches öfters verändert iſt, kommt von **Periploca Secamone.**

Um das Scammonium aus Convolvulus Scammonia zu gewinnen, nimmt man die Erde um die Wurzel herum weg, macht in den oberen Theil derſelben Einſchnitte, unter welche man zum Aufſammeln des ausfließenden Saftes Schalen ſtellt. Allein da dieſes Verfahren nur ſehr wenig liefert, ſo zieht man es vor, den Saft für den Handel auszupreſſen. Das auf ſolche Weiſe erhaltene Scammonium iſt in der Qualität je nach der mehr oder minder ſorgfältigen Bereitungsweiſe verſchieden.

Das nach dem erſteren Verfahren dargeſtellte bildet flache, ziemlich leichte Stücke, welche inwendig oft Höhlungen haben. Es hat einen glänzenden, ſchwärzlichgrauen Bruch, und dünne Splitter davon ſind durchſichtig, wenn man ſie mit dem Vergrößerungsglaſe betrachtet. Es iſt zerreiblich und beſitzt einen ſtarken Geruch. Gewöhnlich findet man es mit einem grauen Staube bedeckt, der von der gegenſeitigen Reibung der einzelnen Stücke herrührt.

Das nach dem zweiten Verfahren erhaltene Scammonium hat die Form runder, abgeplatteter Kuchen. Es iſt dicht, ſchwer, und hat im Innern keine Höhlungen. Sein Bruch iſt ſchwarz, glasartig; die dünnen Stückchen ſind ſehr durchſichtig; es iſt zerreiblich, und ſein Geruch iſt dem des vorhergehenden ſehr ähnlich, nur ſchwächer.

Das Scammonium von Smyrna iſt mattbraun, ſchwer, hart, nicht zerreiblich und von mattem, glasartigem Bruche. Sein Geruch iſt ſchwach, dabei aber widerlich. Uebrigens ſind ſeine Kennzeichen wegen der mehr oder minder bedeutenden Verfälſchung, die man im Handel damit vornimmt, ſehr verſchieden.

Es kommt im Handel auch ein unächtes Scammonium vor, welches unter dem Namen Scammonium von Montpellier bekannt iſt, und welches im ſüdlichen Frankreich aus dem ausgepreßten Safte von **Cynanchum Monspeliacum** be-

reitet, und mit verſchiedenen Harzen und anderen purgirenden Subſtanzen vermengt wird.

Das Scammonium iſt ein ſehr heftiges Purgirmittel, welches mit großer Vorſicht angewendet werden muß. Früher bereitete man daſſelbe auf verſchiedene Weiſe zu, um ſeine Wirkung zu mildern, allein ſolche Zubereitungen, welche die Wirkung noch unſicherer machten, ſind jetzt nicht mehr gebräuchlich.

Nach Verſuchen von Bouillon-Lagrange und Vogel enthalten beide Scammoniumſorten:

	aleppiſches Scammonium.	ſmyrniſches Scammonium.
Harz	60	29
Gummi	3	8
Extraktivſtoff	2	5
Pflanzenfaſer und erdige Theile	35	58
	100	100.

Von allen Harzen iſt dasjenige aus Scammonium das ſauerſtoffreichſte. Es beſteht nach Johnſton aus:

C_{80}	3057,5	55,92
H_{66}	411,8	7,53
O_{20}	2000,0	36,55
	5469,3	100,00.

Fünfte Gruppe. Balſame. Baumes.

4021. Ein Balſam iſt im Allgemeinen ein Gemeng mehrerer Körper; man findet darin Benzoëſäure oder Zimmtſäure, ein flüchtiges Oel und Harze von verſchiedener Conſiſtenz. Die Balſame ſind keine Körper von gleich bleibender Zuſammenſetzung; ihre Eigenſchaften ſind veränderlich, ſie verdicken ſich nach und nach, und einige werden zuletzt ganz feſt.

Aus Fremys Unterſuchungen geht hervor, daß die Balſame in zwei Claſſen getheilt werden können. Die erſte enthält diejenigen, welche, wie das Benzoë, einen harzigen Stoff und Benzoëſäure liefern; zur zweiten Klaſſe gehören ſolche, die, wie der Peru- und Tolu-Balſam, auch einen harzigen Körper und neben dieſem Zimmtſäure enthalten. Wir wollen mit letzteren beginnen.

4022. Peruvianiſcher Balſam. **Baume de Pérou. Balsamum peruvianum.** Im Handel giebt es zwei Sorten peruvianiſchen Balſams, einen flüſſigen und einen feſten. Der feſte Balſam iſt nur veränderter flüſſiger. Dieſer wird durch Auskochen der Rinde und Aeſte von **Myroxylon peruiferum** erhalten. Er iſt dunkel rothbraun, von ſtarkem angenehmem Geruche und ſcharfem, bitterem Geſchmacke; in Alkohol löst er ſich ganz auf.

Der ſchwarze oder flüſſige peruvianiſche Balſam iſt ein ſchwierig zu trennendes Gemenge von Zimmtſäure, einem oder mehreren Harzen und einer öligen Subſtanz, zu deſſen Analyſe Fremy folgendes Verfahren angewendet hat:

Der peruvianiſche Balſam wird in Alkohol von 36° aufgelöst und die Flüſſigkeit mit einer alkoholiſchen Auflöſung von Aetzkali behandelt. Das ſich bildende zimmtſaure Kali bleibt im Alkohol gelöst, während ſich die Verbindung des Harzes mit Kali, welche darin unlöslich iſt, präcipitirt. Die alkoholiſche Flüſſigkeit, welche neben dem zimmtſauren Kali auch die ölige Subſtanz enthält, ſcheidet dieſe beim Vermiſchen mit Waſſer aus, während das zimmtſaure Kali aufgelöst bleibt.

Dieſes Oel enthält noch Spuren von Harz, welche durch Kali nicht präcipitirt worden ſind; man muß es mit friſch rectificirtem Steinöl, welches nur das Oel auflöst und das Harz zurückläßt, behandeln. Beim Verdampfen der Flüſſigkeit verflüchtiget ſich das Steinöl und das Peruöl bleibt zurück. Es enthält eine gewiſſe Menge einer kryſtalliniſchen Subſtanz aufgelöst, welche in allen Flüſſigkeiten, welche die ölige Subſtanz löſen, löslich iſt und nur dadurch iſolirt werden kann, daß man das Oel zuerſt einer Temperatur von einigen Graden unter 0° ausſetzt und auch die ungleiche Löslichkeit dieſer beiden Körper in Alkohol benützt. Schwacher Alkohol löst vorzüglich die ölige Subſtanz, welche den Namen Cinnameïn bekommen hat, auf, und läßt den kryſtalliniſch erſtarrten Körper ungelöst.

Das Cinnameïn iſt bei gewöhnlicher Temperatur flüſſig, ſchwach gefärbt, faſt geruchlos, von ſcharfem Geſchmack, kaum löslich in Waſſer, löslich in Aether und Alkohol; doch wird es von etwas ſchwachem Alkohol nicht in allen Verhältniſſen aufgelöst. Auf Papier bringt es einen Fettfleck hervor, ver-

flüchtiget ſich bei ſehr hoher Temperatur und erleidet dabei, wie die fetten Körper eine theilweiſe Zerſetzung. Es iſt ſchwerer als Waſſer, entzündlich, und brennt mit rußender Flamme.

Die Analyſe des Cinnameïns gab folgendes Reſultat:

C_{108}	78,60
H_{52}	6,17
O_8	15,23
	100,00.

Aetzkali kann bei der Einwirkung auf Cinnameïn eine Zerſetzung dieſes Körpers mit oder ohne Waſſerſtoffgas-Entwicklung, je nach der Concentration der Kalilauge und nach der Temperatur, bewirken.

Bringt man das Cinnameïn mit ſehr concentrirter Kalilauge zuſammen, ſo verändert es bald das Anſehen, verdickt ſich und wird nach und nach feſt. Die Reaction geht in dieſem Fall ohne Gasentwicklung und ohne Sauerſtoffabſorption vor ſich. Zur völligen Zerſetzung muß die Berührung beider Körper 24 Stunden lang währen; behandelt man nach dieſer Zeit die Maſſe mit Waſſer, ſo löst ſich der größte Theil auf, und auf der Auflöſung ſchwimmt eine ölartige Subſtanz.

Der in Waſſer gelöste Theil iſt zimmtſaures Kali.

Die ölige Subſtanz, welche wegen ihrer geringen Löslichkeit in Waſſer ziemlich leicht zu erhalten iſt, ſtellt das Peruvin dar. Dieſes iſt bei viel niedrigerer Temperatur flüchtig als das Cinnameïn und beſteht aus:

C_{36}	79,9
H_{24}	8,7
O_2	11,4
	100,0.

Das Peruvin iſt im Perubalſam nicht ſchon gebildet vorhanden, denn es iſt unmöglich, die geringſte Menge davon durch directe Deſtillation des Balſams zu erhalten, weßhalb es alſo gewiß iſt, daß dieſer Körper erſt durch die Wirkung des Kalis gebildet wird.

Aus der oben mitgetheilten Zuſammenſetzung des Cinnameïns, $C_{108}\ H_{52}\ O_8$, ſieht man, daß es zerſetzt werden kann in $C_{72}\ H_{28}\ O_6 + C_{36}\ H_{24}\ O_2$, d. h. in zwei Atome Zimmtſäure und ein Atom Peruvin.

Erhitzt man das Cinnameïn raſch mit einer ſehr concentrirten Kalilauge, oder beſſer, behandelt man das Cinnameïn mit Stücken von geſchmolzenem Kalihydrat, ſo bildet ſich auch zimmtſaures Kali, aber unter Waſſerſtoffgasentwicklung.

Es iſt alſo klar, daß ſich der Waſſerſtoff auf Koſten des Peruvins bildet. Man weiß nämlich, daß die Zuſammenſetzung des Peruvins durch die Formel $C_{36}\ H_{24}\ O_2$ ausgedrückt wird.

Fremy nimmt nun an, daß, wenn dieſer Körper mit Kalihydrat zuſammenkommt, ſich ein Atom zimmtſaures Kali bilden könne, wenn ſich 12 Atome Waſſerſtoff entwickeln, was durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$C_{36}\ H_{24}\ O_2 + KlO,\ H_2O = C_{36}\ H_{14}\ O_3,\ KlO + H_{12}.$$

Läßt man auf Cinnameïn Chlorgas wirken, ſo wird dieſes langſam in der Kälte, beſſer aber in der Wärme abſorbirt. Das Cinnameïn färbt ſich, verdickt ſich hierauf und gibt endlich bei der Deſtillation Chlorbenzoyl.

Concentrirte Schwefelſäure wirkt ſchon in der Kälte auf Cinnameïn, und verwandelt es in eine harzartige Subſtanz, welche beſteht aus:

C_{108}	72,4
H_{60}	6,5
O_{12}	21,1
	100,0.

Man ſieht, daß die Schwefelſäure bei der Umwandlung des Cinnameïns in Harz die Aufnahme der Beſtandtheile des Waſſers bedingt hat, denn das Cinnameïn hat die Formel $C_{108}\ H_{52}\ O_8$. Die Bildung eines Harzes durch Waſſeraufnahme des Cinnameïns könnte zur Erklärung der Bildung der Harze in den Balſamen dienen.

Salpeterſäure wirkt beim Erwärmen ſehr lebhaft auf das Cinnameïn und bildet daraus eine gelbe harzige Subſtanz und eine ſehr beträchtliche Menge Bittermandelöl.

Braunes Bleihyperoxyd gibt beim Erwärmen mit Cinnameïn beinahe dieſelben Reactionen wie Salpeterſäure. Wird endlich Cinnameïn in einer Glocke mit feuchtem Sauerſtoffgas zuſammengebracht, ſo abſorbirt es dieſes langſam.

Was den kryſtalliniſchen Körper anbelangt, der öfter im Cinnameïn aufgelöst iſt und ſich abſcheidet, wenn man dieſes

bei einer Kälte von einigen Graden unter Null mit ſchwachem Alkohol behandelt, ſo iſt derſelbe von Fremy Metacinnameïn genannt worden. Daſſelbe iſt bei gewöhnlicher Temperatur feſt, ſchmilzt aber ſehr leicht; es iſt unauflöslich in Waſſer, löslich in Alkohol und Aether und ganz neutral. Es beſteht aus:

C_{36}	. . . . .	82,1
H_{16}	. . . . .	5,9
O_2	. . . . .	12,0
		100,0.

Man ſieht alſo, daß dieſer Körper genau die Zuſammenſetzung des Cinnamylwaſſerſtoffs beſitzt, deſſen Reactionen er auch alle darbietet. So verwandelt er ſich beim Erhitzen mit Kalihydrat unter Waſſerſtoffentwicklung in zimmtſaures Kali.

Ferner giebt das Metacinnameïn bei der Behandlung mit Chlor ein Produkt, welches alle Eigenſchaften des Chlorcinnamyls zu beſitzen ſcheint.

Aus dem Vorhergehenden geht deutlich hervor, daß das Metacinnameïn durch ſeine Oxydation an der Luft ſich in den Balſamen auf dieſelbe Weiſe in Zimmtſäure verwandelt, wie der Benzoylwaſſerſtoff bei Berührung der Luft in Benzoeſäure.

Was den harzigen Theil der Balſame anbelangt, ſo weiß man, daß er ſich von Tag zu Tag vermehrt, ſo daß ſie öfters zuletzt ganz feſt werden.

Das Harz aus einem Perubalſam, der lange Zeit der Luft ausgeſetzt war, hat bei der Analyſe gegeben:

Kohlenſtoff	. . . .	72,4
Waſſerſtoff	. . . .	6,5
Sauerſtoff	. . . .	21,1
		100,0.

Es hatte mithin dieſelbe Zuſammenſetzung, wie das aus dem Cinnameïn durch Behandlung mit Schwefelſäure unter Aufnahme von Waſſer gebildete Harz. Es läßt ſich alſo aus dieſem Verſuche vermuthen, daß das Cinnameïn die Beſtandtheile des Waſſers ſich aneigne, um zu Harz zu werden.

4023. **Tolubalſam. Baume de Tolu. Balsamum tolutanum.** Man gewinnt ihn durch Einſchnitte aus

der Rinde von **Toluifera Balsamum**, welcher Baum im ſüdlichen Amerika in der Gegend von Carthagena und Tolu wächst. Friſch iſt er hellgelb, dünn, beſitzt einen angenehmen, citronenartigen Geruch und einen erwärmenden, aromatiſchen Geſchmack. Nach und nach färbt er ſich röthlichgelb, wird dickflüſſiger und erhärtet zuletzt ſo, daß er ſich pulvern läßt. Wie er im Handel vorkommt, iſt er röthlichgelb, zähe und hat noch ganz den Geruch des friſchen Balſams. Er löst ſich ohne Rückſtand in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Von fetten Oelen wird er hingegen nur unvollſtändig gelöst. Er beſteht aus Harz, einem flüchtigen Oele, einer großen Menge Benzoëſäure und einer geringen Menge Zimmtſäure.

Die Quantität des in dieſem Balſam enthaltenen flüchtigen Oeles iſt ſehr gering, und deſtillirt mit Waſſer nur ſehr ſchwierig über. Um ſich daſſelbe zu verſchaffen, muß man ungefähr vier Theile Balſam mit drei Theilen Waſſer deſtilliren.

Vier Kilogrammen ſehr zähen Balſams geben kaum mehr als acht Grammen rohen Oeles. Das auf dieſe Weiſe erhaltene Toluöl iſt eine ſehr zuſammengeſetzte Subſtanz; es enthält nach Deville:

Eine Subſtanz, welche er Tolen, Tolène, genannt hat, und welche bei 170° kocht; man erhält ſie, wenn man das rohe Toluöl ſehr lange bei 160° erhält und hierauf das Produkt dieſer Deſtillation mehrmals über Aetzkali rectificirt, welches ſo viel Waſſer enthält, daß es bei obiger Temperatur ſchmilzt.

Dieſe Subſtanz beſteht aus:

C_{48}	88,89
H_{36}	11,11
	100,00.

Auſſerdem enthält das Toluöl Benzoëſäure und Cinnameïn.

Setzt man das rothe Toluöl der Luft aus, ſo ſcheidet es zuerſt Benzoëſäure aus, hierauf verharzt es ſich und wird beinahe feſt.

Läßt man den nach der Bereitung der Toluöles in der Blaſe zurückgebliebenen Rückſtand bei Zutritt von Luft ſchmelzen, um ihn vom dabei befindlichen Waſſer zu befreien, und ſetzt man ihn dann in einer großen gläſernen Retorte der

Wirkung einer ziemlich ſtarken Hitze aus, ſo kocht er, und in die Vorlage geht eine beträchtliche Menge einer farbloſen, zähen Flüſſigkeit über, welche beim Erkalten feſt wird und kryſtalliſirt. Hat die Bildung dieſer Subſtanz aufgehört, ſo bleibt die Deſtillation ein wenig ſtehen, und iſt dann wegen des Aufblähens, wobei der harzige Rückſtand jeden Augenblick in die Vorlage überzuſteigen droht, außerordentlich ſchwer zu leiten. Indeſſen gelingt es durch Umrühren und ſtarkes Schütteln der Retorte, den Inhalt wieder zum ruhigen Schmelzen zu bringen, worauf dann die Operation regelmäßig vorwärts ſchreitet. Von dieſem Moment an entweichen Gaſe in ſehr großer Menge, ein wenig Waſſer und endlich eine farbloſe, ſehr dünne Flüſſigkeit, die ſchwerer als Waſſer iſt. Der Rückſtand beſteht aus Kohle, bei der ſich auch noch Harz befindet, indem am Ende ſich die Maſſe wieder aufbläht und dadurch eine vollſtändige Beendigung der Operation unmöglich gemacht wird.

Die Gaſe, welche während der zweiten Periode der Deſtillation entweichen, ſind beinahe nur Kohlenſäure und Kohlenoxydgas, deren relative Menge bei den verſchiedenen Epochen der Deſtillation wechſelt, ſo daß die Kohlenſäure in dieſem Gemiſch von 0,1 bis auf 0,9 ſteigt.

Die kryſtalliſirte Subſtanz beſteht, wenn ſie zuerſt durch Auspreſſen, hierauf durch Umkryſtalliſiren aus Alkohol von den fremden, ſie verunreinigenden Stoffen befreit iſt, aus Benzoeſäure.

Hat man eine große Menge dieſer Säure, z. B. 1 Kilogr. kryſtalliſiren gelaſſen, ſo erhält man aus der letzten Mutterlauge neben Blättern von Benzoëſäure auch ſchöne Kryſtalle von Zimmtſäure.

Die Flüſſigkeit, welche bei der Deſtillation übergeht, nachdem ſich die Benzoëſäure verflüchtiget hat, beſteht aus zwei Körpern, die wegen des großen Unterſchiedes in ihrem Kochpunkt ſehr leicht von einander getrennt werden können.

Der eine ſehr bemerkenswerthe Stoff iſt Benzoëäther, vollkommen identiſch mit dem, der ſich durch Einwirkung der Benzoëſäure auf gewöhnlichen Alkohol bildet. Dieſer iſt der minder flüchtige Theil des Deſtillats. Der andere iſt von-

Deville Benzoën, Benzoène, von Berzelius aber Toluin und von andern Chemikern Toluol genannt worden.

4024. Benzoën. Toluin. Toluol. Das Benzoën iſt farblos, ſehr dünnflüſſig, unlöslich in Waſſer, wenig löslich in Alkohol und Aether. Es riecht dem Benzin ähnlich und hat bei 18° ein ſpec. Gewicht von 0,87. Bei 20° iſt ſein Lichtbrechungsvermögen = 2,5515 und ſein Refractions-Index = 1,4899. Bei 108° kocht es.

Man bereitet es durch Deſtillation des rohen Produktes von der Einwirkung der Wärme auf den Tolubalſam. Alles, was unter 180° übergeht, wird beſonders aufgeſammelt; nach einer neuen Deſtillation, bei welcher man 130 bis 140° nicht überſchreitet, rectificirt man das Produkt mehrmals über ſtarke Kalilauge. Das auf dieſe Weiſe dargeſtellte Benzoën iſt abſolut rein, indem der Benzoëäther durchaus vom Kali abſorbirt wird. Wenn es mittelſt Chlorcalcium entwäſſert iſt, beſitzt es folgende Zuſammenſetzung:

C_{28}	91,3
H_{16}	8,7
	100,0.

Das ſpecifiſche Gewicht ſeines Dampfes beträgt 3,246.

Das Benzoën kommt in Beziehung auf die phyſikaliſchen Eigenſchaften und die Zuſammenſetzung mit einem Kohlenwaſſerſtoff überein, welchen Pelletier und Walter aus dem Harztheer erhalten und Retinnaphta genannt haben *).

Benzoëſchwefelſäure. Acide sulfobenzoènique. (Toluidſchwefelſäure. Toluolſchwefelſäure.) Vermengt man Benzoën mit rauchender Schwefelſäure, ſo löst es ſich unter Wärmeentwicklung auf. Hat man eine hinreichende Menge Säure genommen, ſo erſtarrt beim Erkalten Alles zu einer Maſſe kleiner Kryſtalle von Benzoënſchwefelſäure. Um dieſe im reinen Zuſtande darzuſtellen, ſättiget man die Flüſſigkeit mit kohlenſaurem Bleioxyd, leitet dann

*) Nach Muspratt und Hofmann iſt das Dracyl, ein von Boudault und Glenard aus dem Drachenblut durch trockne Deſtillation erhaltener Kohlenwaſſerſtoff identiſch mit dem Benzoën. D. Ueberſ.

Schwefelwaſſerſtoffgas hinein und concentrirt hierauf die Flüſſigkeit zuerſt im Waſſerbade und dann im luftleeren Raume. Man bekommt dadurch die Säure als eine weiße, blättrig-kryſtalliniſche Maſſe, welche aus der Luft ſtark Feuchtigkeit anzieht und ſich im luftleeren Raume bald ſchwärzt.

Gleichzeitig mit dieſer Säure bildet ſich durch Einwirkung der Schwefelſäure eine kryſtalliniſche, ſehr glänzende Subſtanz, deren Gegenwart man erkennt, wenn man das Gemeng von Schwefelſäure und Benzoën mit Waſſer verdünnt, wobei ſie ſich in ſehr geringer und bei jedesmaliger Darſtellung verſchiedener Menge abſcheidet. In Beziehung auf die Zuſammenſetzung iſt dieſelbe wahrſcheinlich dem Sulfobenzid analog, indem ihre Formel $C_{28}\ H_{14}\ S\ O_2$ zu ſeyn ſcheint.

Die kryſtalliſirte Benzoënſchwefelſäure beſteht aus 1 Atom waſſerfreier Säure und 3 Atomen Waſſer wie die Naphtalinſchwefelſäure. Die Formel der waſſerhaltigen Säure iſt $C_{28}\ H_{14}\ S_2\ O_5 + H_6\ O_3$. Man hat alſo:

C_{28}	44,2
H_{20}	5,2
S_2, O_8	50,6
	100,0.

Das benzoënſchwefelſaure Kali iſt waſſerfrei und kryſtalliſirt in deutlichen Blättern; es enthält 15,3 Procent Kali, und löst ſich in Waſſer ſehr leicht auf.

Der benzoënſchwefelſaure Baryt iſt ſchuppig-kryſtalliniſch. Seine Zuſammenſetzung wird ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{28}\ H_{14}\ S_2\ O_5,\ Ba\ O.$$

Das benzoënſchwefelſaure Ammoniak kryſtalliſirt in kleinen ſternförmigen Gruppen.

Das benzoënſchwefelſaure Bleioxyd iſt leicht löslich.

In den Löſungen der benzoënſchwefelſauren Salze entſteht weder durch ſalpeterſaures Silberoxyd, noch durch ſalpeterſaures Kupferoxyd ein Niederſchlag. Dieſe Salze ſind ziemlich beſtändig, und ihre Auflöſung ſcheint bei langem Stehen an der Luft keine Veränderung zu erleiden. Die oben beſchriebenen Verbindungen erhalten ſich im trocknen Zuſtande vollkommen gut.

Nitrobenzoënas. Nitrobenzoénase. (Nitrotoluid.) Dieſer Körper iſt flüſſig und riecht nach bitteren Mandeln, wie der Benzoylwaſſerſtoff. Sein Geſchmack iſt anfangs ſüß, dann bitter und ſtechend. Sein ſpec. Gewicht im flüſſigen Zuſtande iſt 1,180 bei 16° C.; er kocht bei 225° und hinterläßt beim Verflüchtigen einen geringen Rückſtand; ſeine Zuſammenſetzung wird ausgedrückt durch die Formel:

C_{28}	61,23
H_{14}	5,12
Az_2	10,32
O_4	23,33
	100,00.

Das gefundene ſpecifiſche Gewicht ſeines Dampfes iſt, mit jenem der Luft verglichen, = 4,95; die berechnete Dichtheit des Dampfes beträgt 4,87.

Dieſer Körper iſt alſo Benzoën, worin ein Aequivalent Waſſerſtoff durch ein Aequivalent Unterſalpeterſäure erſetzt worden iſt. Man erhält ihn, wenn man Benzoën ſo lange in kalte rauchende Salpeterſäure einträgt, bis ſich dasſelbe nicht mehr ſogleich auflöst. Durch Umrühren bekommt man eine klare rothgefärbte Flüſſigkeit, aus welcher ſich beim Verdünnen mit einer großen Menge Waſſers das Nitrobenzoën mit rother Farbe ausſcheidet. Durch mehrmalige Rectification wird es beinahe farblos erhalten. Kalilauge greift es lebhaft an und löst es mit rother Farbe auf. Ueberſättiget man dieſe Auflöſung mit Salzſäure, ſo erhält man eine braune, pulverige Subſtanz.

Wird Nitrobenzoënas in Alkohol gelöst, mit einer alkoholiſchen Kalilöſung vermiſcht und deſtillirt, ſo geht nach dem Alkohol ein röthliches Oel über, deſſen Natur jener des Azobenzids von Mitſcherlich analog ſein ſoll.*).

*) Muspratt und Hofmann (Annalen d. Chem. u. Pharm. LIII, 221) haben beobachtet, daß ſich bei der Deſtillation von Nitrobenzoënas mit einer alkoholiſchen Kalilöſung auch Anilin bildet, und daß dieſer baſiſche Stoff auch geradeſo, wie aus Anthranilſäure, jener durch Einwirkung von Kali auf Indigo entſtehenden Säure, gebildet wird, wenn man die Dämpfe von Nitrobenzoënas über glühenden Kalk leitet, daß alſo Anthranilſäure und Nitrobenzoënas gleiche Zuſammenſetzung

Nitrobenzoënes. Nitrobenzoénèse. Dieſe Subſtanz entſteht bei der Behandlung des Benzoëns oder des vorhergehenden Stoffes mit rauchender Salpeterſäure in der Siedhitze. Aus der ſauren Flüſſigkeit wird ſie durch Zuſatz von Waſſer kryſtalliniſch ausgeſchieden und bildet nach dem Umkryſtalliſiren aus Alkohol ſehr lange und ſtark glänzende, nadelförmige Kryſtalle, welche gerade rectanguläre Prismen darſtellen.

Dieſe Subſtanz ſchmilzt bei 71° und erſtarrt beim Erkalten zu einer ſehr harten und ſpröden ſtrahlenförmigen Maſſe. Beim ſtärkeren Erhitzen entwickeln ſich daraus leicht Dämpfe, welche ſich an den benachbarten Körpern verdichten. Bei 300° endlich kocht ſie, färbt ſich und hinterläßt beim Verflüchtigen einen ziemlich beträchtlichen Rückſtand. Ihrer Zuſammenſetzung nach kann ſie als Benzoën betrachtet werden, worin 2 Aequivalente Waſſerſtoff durch zwei Aequivalente Unterſalpeterſäure erſetzt ſind; ſie beſteht nämlich aus:

C_{28}	46,1
H_{12}	3,3
Az_4	15,5
O_8	35,1
	100,0

In Kalilauge iſt das Nitrobenzoënes löslich; bei der Sättigung dieſer Löſung mit einer Säure entſteht ein rothbrauner Niederſchlag, der jenem ganz ähnlich iſt, welchen man unter denſelben Umſtänden aus Nitrobenzoënas erhält.

Einwirkung des Schwefelwaſſerſtoffammoniaks auf Nitrobenzoënas. (Zuſatz.) Löst man Nitrobenzoënas in mit Ammoniak geſättigtem Alkohol und leitet in die Löſung ſo lange Schwefelwaſſerſtoffgas, bis der Geruch des letzteren nicht mehr verſchwindet, ſo ſetzt ſich nach einiger Zeit Schwefel in ſchönen Kryſtallen ab und das Nitrobenzoë-

---

haben und beide durch Einwirkung des Kalkes bei hoher Temperatur auf gleiche Weiſe, nämlich in Anilin und Kohlenſäure zerlegt werden.

$$\underbrace{C_{28}\,H_{14}\,Az_2\,O_4}_{\text{Nitrobenzoënas}} + 2CaO = \underbrace{C_{24}\,H_{14}\,Az_2}_{\text{Anilin.}} + 2(CaO,\ C_2\,O_2).$$

D. Ueberſ.

nas wird gleichzeitig in einen baſiſchen Stoff verwandelt, der von Muspratt und Hofmann (Annal. d. Chem. u. Pharm. LIV, 1) näher ſtudirt und mit dem Namen Toluidin bezeichnet worden iſt. Die Bildung deſſelben, welche nur langſam ſtatt findet, kann durch Wärme unterſtützt werden.

Um das Toluidin zu iſoliren, verſetzt man die auf obige Weiſe behandelte Flüſſigkeit mit Waſſer und Salzſäure im Ueberſchuß, filtrirt vom ausgeſchiedenen Schwefel ab und ſchüttelt das Filtrat mit Aether, um den nicht zerſetzten Theil vom Nitrobenzoënas auszuziehen. Wird hierauf die ſaure Flüſſigkeit zur Entfernung des Alkohols bis auf etwa ⅓ ihres urſprünglichen Volumens abgedampft und dann mit Kalihydrat der Deſtillation unterworfen, ſo verflüchtiget ſich mit den Waſſerdämpfen außer Ammoniak das Toluidin als farbloſes oder ſchwach gelblich gefärbtes Oel, welches in der Vorlage zu Boden ſinkt und nach einiger Zeit zu einer kryſtalliniſchen Maſſe erſtarrt.

Die Reinigung des Toluidins gelingt ſehr leicht. Die mit den Oeltropfen überdeſtillirte, noch ſchwach alkoholiſche Flüſſigkeit enthält eine nicht unbeträchtliche Menge dieſes Körpers, der auch in Waſſer nicht ganz unlöslich iſt, aufgelöst. Man überſättiget daher das ganze Deſtillat mit Oxalſäure, verdampft auf dem Waſſerbade zur Trockne und behandelt das zurückgebliebene Gemenge von oxalſaurem Ammoniak und oxalſaurem Toluidin mit ſiedendem abſolutem Alkohol, welcher das letztere auflöst, während das Ammoniakſalz ungelöst zurückbleibt. Beim Erkalten der alkoholiſchen Löſung ſcheidet ſich das oxalſaure Toluidin beinahe vollſtändig in ſchönen weißen Nadeln ab. Sie werden etwas gewaſchen, in heißem Waſſer gelöst und mit einer concentrirten Kalilöſung verſetzt. Die Baſis ſcheidet ſich ſogleich ölartig aus und erſtarrt auf der Oberfläche der Flüſſigkeit zu einer ſtrahligen Kryſtallmaſſe. Man waſcht ſie auf einem Filtrum aus und preßt ſie zwiſchen Fließpapier. Die trockene Kryſtallmaſſe braucht nur noch rectificirt zu werden, um das Toluidin chemiſch rein zu erhalten. Die Kryſtalle ſchmelzen zuerſt, dann deſtillirt eine prachtvolle, das Licht in hohem Grade bre-

brechende Flüſſigkeit über, welche in der Vorlage nach einigen Sekunden wieder kryſtalliniſch erſtarrt.

Das Toluidin beſteht aus

C_{28}	1050,0	78,53
H_{18}	112,5	8,61
Az_2	177,0	12,86
	1339,5	100,00.

Die Bildung des Toluidins aus dem Nitrotoluid wird durch folgende Gleichung verſinnlichet:

$$\underbrace{C_{28}\ H_{14}\ Az_2\ O_4}_{\text{Nitrotoluid.}} + 6H_2S = \underbrace{C_{28}\ H_{18}\ Az_2}_{\text{Toluidin.}} + 4H_2O + 6S.$$

Dieſe Bildung iſt vollkommen analog jener des Anilins aus Nitrobenzid durch Einwirkung des Schwefelwaſſerſtoff-ammoniaks.

Das Toluidin löst ſich in Alkohol und ſchießt aus einer heißgeſättigten Löſung in waſſerhaltigem Alkohol beim Erkalten in großen breiten Blättern an, welche die ganze Flüſſigkeit erfüllen. Mit derſelben Leichtigkeit, wie in Alkohol, löst es ſich in Aether, Holzgeiſt, Aceton, Schwefelkohlenſtoff, fetten und ätheriſchen Oelen. Auch Waſſer löst eine kleine Menge Toluidin, beſonders beim Erwärmen; nach einiger Zeit ſcheidet es ſich in äußerſt feinen Blättchen aus, welche prachtvoll in den Regenbogenfarben ſpielen. Durch Schütteln mit Aether wird dieſer Löſung das Toluidin entzogen.

Dieſe Baſis beſitzt einen weinartigen, aromatiſchen Geruch und brennenden Geſchmack. Auf Curcumapapier hat ſie keine Wirkung; das Pigment der Dahlien färbt ſie grün; geröthetes Lackmuspapier wird davon ſchwach gebläut.

Das Toluidin iſt ſchwerer als Waſſer. Es verdampft bei jeder Temperatur; ein mit Salzſäure befeuchteter Glasſtab hüllt ſich, wenn er über die Kryſtalle gehalten wird, in weiße Nebel ein. Beim Preſſen zwiſchen Papier erzeugt es einen, nach wenigen Augenblicken verſchwindenden Fettfleck.

Der Schmelzpunkt des Toluidins liegt bei 40° C., und der Siedepunkt bei 198°.

Das Toluidin theilt mit dem Anilin, wie überhaupt mit den auf dieſem Wege dargeſtellten Baſen, die Eigenſchaft, in

ſaurer Löſung dem Fichtenholze und Hollundermark eine intenſiv gelbe Farbe zu verleihen. Dagegen zeigt es nicht die ſchöne Reaction mit Chlorkalklöſung, welche das Anilin charakteriſirt. Eine wäſſerige Toluidinlöſung, mit unterchlorigſaurer Kalkerde gemiſcht, färbt ſich nur ſchwach röthlich. Auch in ſeinem Verhalten gegen rauchende Salpeterſäure und gegen Chromſäure unterſcheidet es ſich vom Anilin. Mit Salpeterſäure färbt es ſich tiefroth, während Anilin eine indigoblaue Farbe annimt. Mit Chromſäure entſteht ein röthlichbrauner Niederſchlag, welcher chromſaures Toluidin zu ſein ſcheint. Es entzündet ſich nicht mit Chromſäurekryſtallen.

Schwefelſaures Kupferoxyd und Kupferchlorid erzeugen in einer Toluidinlöſung ins Grüne ſpielende Niederſchläge von etwas kryſtalliniſchem Anſehen. Aus Eiſenchlorid ſcheidet das Toluidin beim Erwärmen Eiſenoxydhydrat. Durch Zuſatz von ſalpeterſaurem Silberoxyd ſchlägt ſich aus Toluidinlöſung ein weißes kryſtalliniſches Pulver nieder, offenbar ein Doppelſalz, welches ſich ſehr leicht ſchwärzt. Mit Platin- und Palladiumchlorid entſtehen prachtvolle orangegelbe, kryſtalliniſche Niederſchläge, von welchen der erſtere aus $Ch_2 H_2, C_{28} H_{18} Az_2 + Pt Ch_4$ beſteht.

Das Toluidin bildet mit den meiſten Säuren kryſtalliſirbare Verbindungen, welche nur aus Waſſer oder Weingeiſt umkryſtalliſirt zu werden brauchen, um in guten Kryſtallen erhalten zu werden. Die Salze ſind geruchlos und farblos. An der Luft, beſonders im feuchten Zuſtande, färben ſie ſich ſchnell roſenroth, wie die des Anilins. Durch die ätzenden und kohlenſauren Alkalien, ebenſo durch Ammoniak, werden ſie mit der größten Leichtigkeit zerlegt, wobei ſich das Toluidin als kryſtalliniſches Gerinſel ausſcheidet.

Schwefelſaures Toluidin entſteht ſogleich als blendend weißer, kryſtalliniſcher Niederſchlag, wenn Toluidin in Aether gelöst und mit einigen Tropfen Schwefelſäure verſetzt wird. Seine Formel iſt: $SO_3 + C_{28} H_{18} Az_2, H_2O$.

Saures oxalſaures Toluidin erhält man durch Vermiſchen einer Auflöſung von Toluidin in Alkohol mit einem Ueberſchuß von Oxalſäure. Es ſtellt feine, ſeidenglänzende Nadeln dar, welche ſchwer löslich in kaltem Waſſer und Alko-

hol, faſt unlöslich in Aether ſind. Die Auflöſung hat eine ſehr ſtark ſaure Reaction und einen ſalzigen, hintennach unangenehm brennenden Geſchmack. Es beſitzt genau die Conſtitution des ſauren oxalſauren Ammoniaks, nämlich:

$$2C_4O_3 + C_{28}H_{18}Az_2, H_2O + 2Aq.$$

Chlorwaſſerſtoffſaures Toluidin wird durch Auflöſung von Toluidin in Salzſäure und Verdampfen der Löſung dargeſtellt. Beim Erkalten der ſehr concentrirten Löſung ſcheiden ſich ſchuppige Kryſtalle aus, welche im reinen Zuſtande weiß ſind, ſich aber an der Luft ſehr ſchnell gelb färben. Sie löſen ſich mit großer Leichtigkeit in Waſſer und Alkohol, ſchwieriger in Aether. Die Löſung reagirt ſauer. Werden die Kryſtalle in einer Röhre gelinde erhitzt, ſo ſublimiren ſie wie Salmiak. Dieſe Verbindung beſteht aus $Ch_2 H_2, C_{28} H_{18} Az_2$.

Das Toluidin wird durch Kalium, concentrirte Salpeterſäure und Brom verändert. Werden die Dämpfe von Toluidin über ſchmelzendes Kalium geleitet, ſo bildet ſich unter lebhafter Feuererſcheinung Cyankalium. Beim Kochen des Toluidins mit concentrirter Salpeterſäure entwickelt ſich heftig ſalpetrige Säure. Wird die concentrirte Löſung mit Waſſer vermiſcht, ſo ſchlagen ſich ſchwefelgelbe Flocken nieder, die ſich in Alkalien mit braunrother Farbe löſen und durch Säuren aus ſolcher Löſung wieder abgeſchieden werden. Wird Toluidin mit Brom übergoſſen, ſo erfolgt eine äußerſt heftige Reaction; die Maſſe erwärmt ſich und ſtößt eine große Menge von Bromwaſſerſtoffſäure aus. Erhitzt man das neugebildete Produkt, ſo ſublimiren ſich weiße glänzenden Nadeln einer bromhaltigen Verbindung, welche in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Waſſer iſt, keine baſiſchen Eigenſchaften beſitzt und höchſt wahrſcheinlich, dem Tribromanilin analog, aus $C_{28} H_{12} Br_6 Az_2$ beſteht.

Die Einwirkung des Chlors auf Toluidin iſt bis jetzt noch nicht unterſucht worden; es iſt jedoch beinahe mit Sicherheit anzunehmen, daß dieſe Einwirkung jener des Chlors auf Anilin analog ſey und ſich dabei neben Trichlorotoluidin abgeleitete Subſtitutionsprodukte des Aniſols erzeugen werden.

Chlorobenzoënas. Chlorobenzoénase. (Chlorotoluid.) Das Chlor wirkt auf das Benzoën am zerſtreuten Lichte heftig ein. Es wird unter Wärme- und Salzſäure-Entwicklung abſorbirt, und nach ſehr langer Zeit, wenn die Reaction durch directes Sonnenlicht nicht unterſtützt worden iſt, findet man in der chlorhaltigen Flüſſigkeit eine ziemlich große Menge von Kryſtallen. Vor dem Erſcheinen derſelben bilden ſich offenbar chlorhaltige Produkte mit verſchiedener Chlormenge, allein der flüſſige Zuſtand derſelben hindert ihre Trennung, indem nur ein einziges davon ohne Zerſetzung flüchtig iſt.

Die erſtere Subſtanz, welche bei der Deſtillation ohne Salzſäure-Entwicklung übergeht, bildet, wenn ſie durch Rectification gereiniget worden iſt, eine farbloſe, ſehr dünne Flüſſigkeit, welche bei 170° kocht und ſich unzerſetzt verflüchtiget. Dieſelbe ſtellt Benzoën dar, worin zwei Atome Waſſerſtoff durch zwei Atome Chlor erſetzt worden ſind. Sie beſteht aus:

C_{28}	66,45
H_{14}	5,54
Ch_2	28,01
	100,00.

Läßt man bei etwas ſtarkem zerſtreutem Lichte Chlor in Benzoën gehen, bis ſich keine Salzſäure mehr entwickelt, ſo erhält man eine farbloſe, ſehr dünne Flüſſigkeit, welche nach dem Reinigen beſteht aus:

C_{28}	36,2
H_{12}	2,6
Ch_8	61,2
	100,0

Dieſen Stoff könnte man ſich als ſalzſaures Chlorobenzoënis, $C_{28}\ H_{10}\ Ch_6$, $H_2\ Ch_2$, denken. Der Körper $C_{28}\ H_{10}\ Ch_6$ könnte als das Chloroform der Benzoëreihe betrachtet werden; mit drei Atomen Waſſer würde er Benzoëſäure und Salzſäure geben.

Die dicke Flüſſigkeit, welche die obenerwähnten Kryſtalle enthält, giebt, wenn man ſie zur Vervollſtändigung der Chlorabſorption in dieſem Gas erwärmt und hierauf reiniget, ein Produkt, welches enthält:

C_{28}	24,7
H_{10}	1,5
Ch_{14}	73,8
	100,0.

Dieſer Körper kann als zweifach ſalzſaures Chlorobenzoënus, C_{28} H_6 Ch_{10}, H_4 Ch_4 angeſehen werden.

Die Kryſtalle, welche ſich bei der Einwirkung des Chlors auf Benzoën bilden und welche ſich in der vorhergehenden Flüſſigkeit finden, ſind unter dem verlängerten Einfluß des zerſtreuten Lichtes oder auch durch die kräftigere Wirkung des directen Sonnenlichtes entſtanden. Man reiniget ſie durch mehrmalige Kryſtalliſation aus Aether, worin ſie beſonders in der Wärme und unter einem etwas höheren als dem gewöhnlichen atmoſphäriſchen Druck ein wenig löslich ſind. Auf dieſe Weiſe erhält man ſie völlig rein und durchſichtig; ſie gleichen dann der Benzoëſäure etwas und haben folgende Zuſammenſetzung:

C_{28}	22,6
H_{12}	1,6
Ch_{16}	75,8
	100,0.

Man ſieht, daß dieſer Körper dem Chlorbenzin entſpricht, welches Peligot durch Einwirkung des Chlors auf Benzin am Sonnenlichte erhalten hat.

Deſtillirt man endlich in einem Chlorſtrom die flüſſige Subſtanz, welche die eben erwähnten Kryſtalle begleitet, und rectificirt ſie mehrmals, ſo erhält man jedesmal eine kleine Menge eines ſeidenartig kryſtalliſirten Körpers von ſtarkem Perlmutterglanze, welcher ſich am Ende einer jeden Deſtillation im Halſe der Retorte verdichtet. Auf dieſe Weiſe verwandelt ſich die Flüſſigkeit beinahe vollſtändig in Kryſtalle; gleichzeitig entwickelt ſich viel Salzſäure.

Dieſe Kryſtalle ſind, nachdem ſie durch Preſſen zwiſchen Fließpapier und Kryſtalliſiren aus Aether gereiniget worden, ohne Zerſetzung flüchtig und beſitzen folgende Zuſammenſetzung:

C_{28}	. . . . .	28,1
H_4	. . . . .	0,6
Ch_{12}	. . . . .	71,3
		100,0.

Sie ſtellen alſo Benzoën dar, worin 12 Volumen Waſſerſtoff durch 12 Volumen Chlor verdrängt worden ſind.

4025. Flüſſiger Amber. **Liquidambar.** Dieſer Balſam kommt von **Liquidambar styraciflua**, einem großen und ſchönen in Merико, Luiſiana und Virginien wachſenden Baume. Er findet ſich im Handel in zweierlei Formen, ohne daß man ſagen könnte, ob der beobachtete Unterſchied von der Gewinnungsweiſe, oder von der Jahreszeit, oder von einer Verdickung des harzigen Saftes an der Luft herrühre.

Oelartig flüſſiger Amber. **Liquidambar liquida s. Oleum liquidambrae.** Dieſer Balſam beſitzt die Conſistenz eines dicken Oeles, iſt durchſichtig, bernſteingelb; ſein Geruch iſt dem des flüſſigen Storax ähnlich, aber angenehmer; ſein Geſchmack iſt aromatiſch, den Schlund reitzend. Er enthält eine ziemlich große Menge Benzoëſäure oder Zimmtſäure, denn man braucht nur einen Tropfen davon auf Lackmuspapier zu ſtreichen, um eine ſtarke Röthung deſſelben zu beobachten. Beim Behandeln mit kochendem Alkohol bleibt ein geringer Rückſtand, und die filtrirte Flüſſigkeit trübt ſich beim Erkalten.

Weicher oder weißer flüſſiger Amber. **Liquidambar alba.** Dieſer Balſam ſieht einem ſehr dicken Terpenthin oder dem weichen Peche ähnlich; er iſt undurchſichtig und weißlich; ſein Geruch iſt weniger ſtark und angenehmer als der des vorhergehenden; ſein Geſchmack iſt milde aromatiſch, aber reitzend. Er enthält eine große Menge Benzoëſäure oder Zimmtſäure, aber die Analyſe der flüchtigen Säure des flüſſigen Ambers iſt noch nicht gemacht worden, und man weiß nur aus Fremys Unterſuchungen, daß die Balſame bald die eine, bald die andere dieſer Säuren enthalten. Beim langen Stehen an der Luft wird er ganz feſt und beinahe durchſichtig. Dieſes Produkt wurde früher unter dem Namen weißer peruvianiſcher Balſam verkauft.

4026. Flüſſiger Storax. **Styrax liquidus.** Es giebt davon zwei Sorten: eine, welche durch Einſchnitte aus **Liquidambar styraciflua**, einem in Mexiko und Virginien wachſenden Baume ausfließt, und eine andere, die gleichfalls durch Einſchnitte aus **Altingia excelsa**, welcher Baum in Cochinchina, auf Java und in andern Gegenden Oſtindiens wächſt, gewonnen wird. Die erſtere Sorte iſt braunroth, beſitzt einen ſehr angenehmen vanille- und ambraartigen Geruch und hat dieſelbe Conſistenz wie venetianiſcher Terpenthin. Der oſtindiſche Storax hat einen ſtarken und minder angenehmen Vanillegeruch; er iſt grünlich grau; ſein Geſchmack iſt ſcharf und bitter.

Unterwirft man den flüſſigen Storax mit kohlenſaurem Natron und Waſſer der Deſtillation, ſo erhält man eine geringe Menge eines Oeles, welches E. Simon (Annalen d. Pharm. XXXI, 265) Styrol genannt hat.

Als Rückſtand dieſer Deſtillation bleibt eine alkaliſche Flüſſigkeit, welche zimmtſaures Natron aufgelöst enthält, und eine Harzmaſſe, die, wenn ſie mit Waſſer gewaſchen, und in kochendem Alkohol aufgelöst worden iſt, beim Verdampfen dieſer Löſung bis auf $\frac{1}{3}$ und Abkühlen kryſtalliniſche Körner einer Subſtanz liefert, die von Bonaſtre mit dem Namen Styracin bezeichnet worden iſt.

Das Styracin ſtellt im reinen Zuſtande feine und leichte kryſtalliniſche Schuppen dar; es iſt farblos und beſitzt weder Geruch noch Geſchmack. Bei 50° C. ſchmilzt es, und löst ſich in Waſſer, ſelbſt in kochendem kaum auf.

Es iſt in 3 Theilen kochenden Alkohols, 20 Theilen kalten Alkohols von 0,82 und 3 Theilen kalten Aethers löslich. Das Styracin verbindet ſich mit Säuren, und es ſcheint, daß es mit Schwefelſäure eine Styracinſchwefelſäure bildet. Mit Zimmtſäure bildet es eine ſchon im Storax vorhandene kryſtalliſirbare Verbindung, welche ſchwerer in Alkohol und Aether löslich iſt, als reines Styracin und reine Zimmtſäure.

Die Elementaranalyſe des Styracins ergiebt:

C_{48}	84,47
H_{22}	6,32
O_2	9,21
	100,00.

Beim Erwärmen mit Salpeterſäure giebt das Styracin Bittermandelöl und Blauſäure; ebenſo entſteht daraus Bittermandelöl, wenn es mit doppeltchromſaurem Kali und Schwefelſäure erwärmt wird. Deſtillirt man es mit Kalkhydrat, ſo bildet es ein Oel, welches in Beziehung auf die Zuſammenſetzung mit dem Benzin übereinſtimmt, davon aber durch ſeine Eigenſchaften verſchieden iſt. Bei der Deſtillation mit ſtarker Aetznatronlauge giebt ein ſchweres flüchtiges Oel, welches E. Simon Styracon genannt hat, und in der Retorte bleibt zimmtſaures Natron und eine Verbindung des Harzes mit dieſem Alkali.

Das Styracon iſt ſchwerer als Waſſer, riecht ſehr angenehm aromatiſch, kocht bei 220° und löst ſich in 90 bis 100 Theilen kalten und in 30 Theilen kochenden Waſſers; durch Kochſalz wird es aus der wäſſerigen Löſung präcipitirt.

Styrol*). Es iſt ſchon oben erwähnt worden, daß dieſer flüchtige ölartige Stoff bei der Deſtillation des flüſſigen Storax mit kohlenſaurem Natron und der gehörigen Waſſermenge erhalten wird. Dieſe Deſtillation wird am beſten in einer kupfernen Deſtillirblaſe vorgenommen; vom kryſtalliſirten kohlenſauren Natron, welches man zuſetzt, um die im Storax vorhandene Zimmtſäure zu binden, ſind 14 Pfunde auf 20 Pfunde Storax genügend. Die Menge des auf dieſe Weiſe zu gewinnenden Styrols iſt nach der Qualität des Storax ſehr verſchieden, und kann von 20 Pfunden Storax 2 bis 11 Loth und darüber betragen. Durch Entwäſſern mittelſt Chlorcalcium und nachmalige Deſtillation für ſich kann es leicht rein erhalten werden.

Das Styrol ſtellt eine farbloſe, durchſichtige, äußerſt leicht bewegliche Flüſſigkeit dar, von ſtark haftendem, eigenthümlich aromatiſchem Geruche, der zugleich an Benzin und Naphtalin erinnert, und brennendem Geſchmacke. Bei einer Temperatur von —20° verliert es weder etwas von ſeiner Leichtbeweglichkeit, noch wird es feſt. Es iſt in hohem Grade flüchtig

*) Die Geſchichte dieſes Stoffes iſt nach einer vor ganz kurzer Zeit von Blyth und Hofmann hierüber in den Ann. d. Chem. u. Pharm. LIII, 289 veröffentlichten Abhandlung bearbeitet worden. D. Ueberſ.

und verdampft bei allen Temperaturen; der ölige Flecken, den es auf Papier hervorbringt, verſchwindet nach wenigen Augenblicken wieder. Der Siedepunkt liegt bei 145,75° C.; ein Theil des Styrols verändert ſich aber unter Einfluß der Wärme in einen iſomeren, nicht flüchtigen Körper, das Metaſtyrol, welches wir weiter unten betrachten wollen, während ein anderer Theil ſich unverändert verflüchtiget. Ein mit Styrol getränkter Docht brennt mit glänzender, ſtark rußender Flamme. Sein Dampf kann unzerſetzt durch eine rothglühende Glasröhre getrieben werden.

Das Styrol iſt leichter als Waſſer; ſein ſpecifiſches Gewicht beträgt bei mittlerer Temperatur 0,924. Es zerſtreut und bricht das Licht im hohen Grade, ſein Brechungscoefficient iſt für die rothen Lichtſtrahlen 1,532.

Es läßt ſich in jedem Verhältniß mit Aether und abſolutem Alkohol miſchen, waſſerhaltiger löst um ſo weniger davon, je mehr er Waſſer enthält. Es löst ſich ferner in Holzgeiſt, Aceton, Schwefelkohlenſtoff, fetten und ätheriſchen Oelen. Waſſer löst nur eine ſehr geringe Menge Styrol auf, doch genug, um ſeinen Geſchmack und Geruch anzunehmen. Auf Pflanzenfarben äußert das Styrol keine Reaction.

Es löst, gleich den ätheriſchen Oelen, beim Erwärmen eine große Menge von Schwefel auf, welcher beim Erkalten in großen Prismen daraus kryſtalliſirt. Auch Phosphor wird von heißem Styrol aufgelöst, und ſcheidet ſich daraus beim Erkalten kryſtalliniſch aus. Caoutſchuk ſchwillt darin beim Erhitzen auf, allein es löst ſich davon nur ſehr wenig.

Das Styrol beſteht wie das Cinnamen (S. 158) aus:

C_{32}	92,30
H_{16}	7,70
	100,00.

Man könnte Styrol und Cinnamen ſogar für identiſch halten, wenn ſie nicht durch die Eigenſchaft des erſteren, in der Hitze ſich theilweiſe in eine iſomere feſte, nicht flüchtige Modification zu verwandeln, während ſich das Cinnamen unverändert verflüchtiget, verſchieden wären.

Behandelt man das Styrol in einer Retorte längere Zeit mit warmer Salpeterſäure, ſo daß man das Deſtillat mehrere

Male in die Retorte zurückgießt, ſo erhält man in der Vorlage ein Oel, welches beim Erkalten kryſtalliniſch erſtarrt und den Namen Nitroſtyrol bekommen hat. Die Menge deſſelben iſt aber verhältnißmäßig immer nur ſehr gering.

In der Retorte bleibt eine harzartige Maſſe und eine darüberſchwimmende wäſſerige Flüſſigkeit, aus welcher beim Erkalten ein Gemenge von Benzoëſäure und Nitrobenzinſäure kryſtalliſirt, deren relative Menge von der Concentration der Salpeterſäure und Dauer der Einwirkung abhängt. Wahrſcheinlich iſt es, daß der Bildung der Benzoëſäure jene des Benzoylwaſſerſtoffs vorhergehe.

Wird das deſtillirte Nitroſtyrol auf einem Filtrum vom wäſſerigen Deſtillate getrennt, mit Waſſer gewaſchen, nochmals in einem Strome von Waſſerdampf deſtillirt und dann in ſiedendem Alkohol gelöst, ſo erhält man es beim Erkalten der Löſung im reinen Zuſtande kryſtalliſirt. Seine Zuſammenſetzung iſt jener des Nitrobenzids, Nitrotoluids, ꝛc. analog und wird ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{32}\ H_{14}\ Az_{2}\ O_{4}.$$

Das Nitroſtyrol kryſtalliſirt in großen prachtvollen rhombiſchen Tafeln. Es charakteriſirt ſich beſonders durch einen ſehr ſcharfen, die Augen zu Thränen reitzenden Zimmtgeruch, durch einen ſüßen, aber äußerſt brennenden Geſchmack und durch ſeine heftige Wirkung auf die Haut, auf der es bei längerer Berührung ein ſchmerzhaftes Brennen und Blaſen verurſacht. Vermiſcht man das Nitroſtyrol mit einer alkoholiſchen Kalilöſung, ſo deſtilliren, nachdem der Weingeiſt übergegangen iſt, rothgelbe Oeltropfen, welche kein Nitroſtyrol mehr ſind und wahrſcheinlich eine dem Azobenzid analoge Verbindung darſtellen.

Unterwirft man das Styrol mit ſaurem chromſaurem Kali, Schwefelſäure und Waſſer der Deſtillation, ſo deſtillirt die größere Menge Styrols unzerſetzt über; erſt wenn der Retorteninhalt anfängt, conſistent zu werden, erfolgt eine Reaction, und bei fortgeſetzter Deſtillation ſchwimmen auf dem überdeſtillirten Waſſer große Kryſtalle von Benzoëſäure.

Die Bildung der Benzoëſäure durch die Wirkung oxy-

dirender Agentien auf Styrol kann verſinnlichet werden durch die Gleichung:

$$\underbrace{C_{32} H_{16}}_{\text{Styrol.}} + O_{10} = \underbrace{C_{28} H_{12} O_4}_{\text{Benzoëſäure.}} + 2 C_2 O_2 + 2 H_2 O.$$

Beim Vermiſchen von Styrol mit rauchender Schwefelſäure erfolgt eine von heftiger Wärmeentwicklung begleitete Reaction; das Oel wird zähe und nimmt eine dunkle Farbe an. Zuſatz von Waſſer bewirkt die Abſcheidung eines bräunlichen harzigen Körpers. Die von dieſer Subſtanz abfiltrirte Flüſſigkeit liefert nach der Behandlung mit überſchüſſigem kohlenſaurem Baryt ein lösliches Barytſalz. Dieſe Produkte ſcheinen dem Sulfobenzid und der Sulfobenzidſchwefelſäure analog zu ſeyn.

Gießt man überſchüſſiges Brom behutſam auf abgekühltes Styrol, ſo verwandelt ſich dieſes in eine feſte kryſtalliniſche Subſtanz, das Bromſtyrol, welches wie das Bromcinnamen beſteht aus:

$$C_{32} H_{16} Br_4.$$

Das Bromſtyrol iſt unlöslich in Waſſer, ertheilt ihm aber einen höchſt eigenthümlichen penetranten Geruch und Geſchmack, welche gleichzeitig an Citronenöl und Wachholderbeerenöl erinnern. In Alkohol und Aether iſt es ſehr leicht löslich; die ſiedend geſättigte alkoholiſche Löſung läßt die Verbindung beim Erkalten in Geſtalt eines Oeles fallen, welches den Boden des Gefäßes bedeckt und gewöhnlich weit unter dem Erſtarrungspunkt noch flüſſig bleibt, dann aber durch Schütteln plötzlich feſt wird. Die Verbindung ſchmilzt unter ſiedendem Waſſer. Durch eine alkoholiſche Kalilöſung wird ſie zerſetzt, wodurch Bromkalium und gleichzeitig ein anderes bromhaltiges Produkt gebildet wird.

Durch die Behandlung des Styrols mit Chlor bildet ſich eine dem Bromſtyrol analoge Verbindung, welche flüſſig iſt und denſelben characteriſtiſchen Geruch und Geſchmack beſitzt, wie die Bromverbindung. Indeſſen iſt es ſehr ſchwierig, das Chlorſtyrol im reinen Zuſtande darzuſtellen. Leitet man Chlorgas in Styrol, ſo wird es mit Begierde abſorbirt, und es entwickelt ſich, wenn der Chlorſtrom nicht zu raſch geht, die Temperatur niedrig gehalten und der directe Zutritt der Son-

nenſtrahlen vermieden wird, keine Salzſäure. Sobald aber dieſe ſich zu entwickeln beginnt, muß der Chlorſtrom unterbrochen werden.

Das Chlorſtyrol beſteht aus:

$$C_{32}\ H_{16}\ Ch_{4}.$$

Wird das Chlorſtyrol erhitzt, ſo zerſetzt es ſich unter Entwicklung von Salzſäure und Bildung eines neuen öligen Produktes, welches in größerer Menge erhalten wird, wenn man das Chlorſtyrol mehrmals über Aetzkalk deſtillirt, und wahrſcheinlich beſteht aus $C_{32}\ H_{14}\ Ch_{2}$.

Läßt man das Chlor fortdauernd und im directen Lichte auf das Styrol einwirken, ſo entwickelt es eine außerordentliche Menge Salzſäure, und das Oel iſt nach mehreren Tagen in eine zähe Flüſſigkeit verwandelt, welche indeſſen noch nicht das letzte Produkt der Einwirkung des Chlors auf Styrol iſt, da ſich bei fortgeſetzter Behandlung noch immer Salzſäure entwickelt.

Metaſtyrol. Wir haben oben bemerkt, daß das Styrol durch den Einfluß der Wärme eine merkwürdige moleküläre Veränderung erfährt, indem es ſich z. B. bei der Deſtillation nach und nach verdickt und ſich theilweiſe in eine in der Retorte zurückbleibende, beim Erkalten zu einer feſten, durchſichtigen, glasartigen Maſſe erſtarrende iſomere Subſtanz, das Metaſtyrol, verwandelt. Dieſe Verwandlung des Styrols in Metaſtyrol geht auch in zugeſchmolzenen Glasröhren und ſchon durch die Wärme der Sonne vor ſich, nur bedarf ſie im letzteren Falle mehrerer Wochen, während ſie bei einer Temperatur von 200° in wenigen Minuten ſtatt findet.

Um das Metaſtyrol vollkommen rein zu erhalten, braucht man es nur mit Aether zu kochen, welcher das noch dabei befindliche Styrol auflöſt. Das Metaſtyrol iſt, wenn es aus farbloſem Styrol dargeſtellt worden iſt, eben ſo farblos wie dieſes und beſitzt dieſelbe hohe lichtbrechende Kraft. Dagegen iſt es geruch- und geſchmacklos. Bei gewöhnlicher Temperatur iſt es hart und läßt ſich mit dem Meſſer ſchneiden; beim Erwärmen erweicht es und läßt ſich in lange feine Fäden ausziehen, welche die größte Aehnlichkeit mit geſponnenem Glaſe haben. Es iſt unauflöslich in Waſſer und Alkohol, ſowohl in der

Kälte, als auch in der Wärme. In ſiedendem Aether löst ſich eine kleine Menge deſſelben auf, welche nach dem freiwilligen Verdunſten des Aethers als eine dünne Haut zurückbleibt. Der vom Aether nicht aufgenommene Theil quillt in dieſer Flüſſigkeit zu ſeinem ſechs- bis achtfachen Volumen auf. Dieſe aufgequollene Maſſe hält, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, eine große Quantität Aether zurück, welche erſt beim Erwärmen entweicht. Auch Terpenthinöl löst Spuren von Metaſtyrol. Schwefelſäure iſt in der Kälte ohne Einwirkung darauf; beim Erhitzen damit verkohlt ſich das Metaſtyrol unter Entwicklung ſchwefliger Säure.

Aus der Zuſammenſetzung des weiter unten beſchriebenen Nitrometaſtyrols geht hervor, daß das Metaſtyrol die Formel C_{28} H_{14} habe, woraus man ſieht, daß ſich bei der molekulären Umwandlung des Körpers C_{32} H_{16} die in einem Aequivalente der neuen Verbindung befindliche Anzahl von Kohlenſtoff- und Waſſerſtoffäquivalenten um ein Achtel der urſprünglichen verringert hat.

Das Metaſtyrol beſitzt die merkwürdige Eigenſchaft, beim ſtärkeren Erhitzen, z. B. in einer kleinen Retorte über einer Spirituslampe wieder zu Styrol zu werden, welches bei vorſichtig geleiteter Deſtillation ganz überdeſtillirt und in einer Röhre eingeſchmolzen auf 200° erhitzt, ſich wieder in Metaſtyrol verwandelt.

Von rauchender Salpeterſäure wird das Metaſtyrol beim Sieden unter Entwicklung von rothen Dämpfen aufgelöst. Waſſer ſchlägt aus dieſer Auflöſung ein weiße, käſige Maſſe nieder, welche durch Waſchen mit Waſſer und Alkohol gereinigt wird.

Der auf dieſe Weiſe erhaltene Körper iſt das **Nitrometaſtyrol**, deſſen Zuſammenſetzung ausgedrückt wird durch die Formel:

$$C_{28}\ H_{12}\ Az_2\ O_4.$$

Das Nitrometaſtyrol ſtellt ein weißes oder gelbliches, vollkommen amorphes Pulver dar, welches unlöslich in Aether, Alkohol und Waſſer, löslich dagegen in rauchender Salpeterſäure und in Schwefelſäure iſt. Beim gelinden Erhitzen ver-

brennt es mit ſchwacher Verpuffung und unter Verbreitung eines auffallenden Geruches nach Bittermandelöl.

Deſtillirt man ein Gemenge von Kalk und Nitrometaſtyrol, ſo ſcheidet ſich eine große Menge von Kohle aus, während ſich Ammoniak entwickelt und eine geringe Menge von Anilin überdeſtillirt. Die Bildung dieſer baſiſchen Subſtanz aus dem Nitrometaſtyrol iſt, da dieſelbe mehr Waſſerſtoff enthält als die urſprüngliche Subſtanz, jedenfalls das Reſultat einer ſehr complicirten Reaction, welche ſich nicht durch eine einfache Gleichung verſinnlichen läßt.

Drachenblut. **Sang dragon. Sanguis draconis.** (Zuſatz.) Dieſer rothe harzige Pflanzenſaft, welcher aus verſchiedenen Bäumen in Afrika, Oſtindien, auf den Sundinſeln und in Südamerika, namentlich aus **Pterocarpus Draco, Pterocarpus santalinus, Dracaena Draco, Calamus Draco** gewonnen wird, reiht ſich vermöge ſeines chemiſchen Verhaltens an die Balſame an.

Im Handel kommt das Drachenblut in dreierlei Formen vor: 1) als Kugeln von der Größe einer dicken Olive, einzeln oder gliederweiſe in Schilfblätter eingebunden; 2) in flachen etwa einen Fuß langen und einen Zoll dicken Stangen, welche, wie es ſcheint, in eine Art Palmenblätter eingewickelt ſind; 3) in mehr oder weniger großen und unförmlichen Stücken.

Das rundliche Drachenblut in Schilfblättern wird für die beſte Sorte gehalten. Daſſelbe iſt undurchſichtig, auf der Oberfläche dunkelrothbraun und am Bruche heller, faſt zinnoberroth und matt. Das ſpec. Gewicht beträgt 1,196 bis 1,198. Es iſt leicht zerreibbar und giebt ein blutrothes, geſchmack- und geruchloſes Pulver. Beim Anzünden brennt es mit heller, gelber, leuchtender und zugleich etwas rußender Flamme unter Verbreitung eines aromatiſchen, faſt ſtoraxartigen Geruches.

Nach einer Analyſe von Herberger (Repertorium für die Pharmacie XXXVII, 17) enthält dieſe Sorte Drachenblutes:

Harz (Drachenblutſtoff) . . .	90,70
Benzoëſäure	3,00
Fettartige Subſtanz	2,00
Oxalſauren Kalk	1,60
Phosphorſauren Kalk	2,70
	100,00.

Das Harz des Drachenblutes iſt in Alkohol ſehr leicht löslich und wird aus dieſer Löſung durch Waſſer präcipitirt. Schwieriger wird es von fetten und flüchtigen Oelen und nur ſpurenweiſe von Aether gelöst. Durch Verdampfen der intenſiv purpurfarbigen alkoholiſchen Auflöſung erhält man es als eine röthlichbraune Maſſe von ſchön rothem, etwas glänzendem Bruche. Zerrieben ſtellt es ein ſehr ſchönes, faſt carminrothes Pulver dar. Durch concentrirte Schwefelſäure wird es ohne Bildung von künſtlichem Gerbeſtoff verkohlt; durch concentrirte Salpeterſäure wird es dunkelgelb gefärbt, und beim Erhitzen entwickelt ſich Benzoëſäure, und zwar mehr, als man auf directe Weiſe aus Drachenblut zu gewinnen vermag. Die rothe alkoholiſche Löſung des Harzes wird durch Alkalien violett gefärbt, welche Farbe ſich nach einiger Zeit ins Bräunliche verändert; Metallſalze bringen darin mehr oder weniger roth gefärbte Niederſchläge hervor. *).

Wird das Drachenblut der trocknen Deſtillation unterworfen, ſo liefert es nach Glenard und Boudault (Journ. de Pharm. et de Chim. 3. série VI, 250) Kohlenſäure, Kohlenoxydgas, Aceton, Benzoëſäure und eine rothbraune ölartige Flüſſigkeit. In der Retorte bleibt eine leichte, glänzende Kohle, deren Menge ungefähr 40 Procent vom Gewicht des angewandten Drachenblutes beträgt.

Wird das rothbraune ölige Deſtillat einer neuen Deſtillation unterworfen, und das, was unter 180° übergeht, beſonders aufgefangen, ſo erhält man ein Gemeng von öligen Kohlenwaſſerſtoffen, welche durch eine gehörig geleitete Rectification von einander getrennt werden können.

Der flüchtigere Kohlenwaſſerſtoff iſt von Glenard und Boudault Dracyl genannt worden; er iſt aber nach Muspratt und Hofmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. LIV, 17) identiſch mit dem Benzoën, welches Deville bei der trocknen Deſtillation des Tolubalſams erhalten hat.

Der minder flüchtige Theil des unter 180° übergegange-

*) Johnſton hat den in Alkohol und Aether löslichen Theil des Drachenblutes in Maſſen oder Klumpen analyſirt und dafür die Formel $C_{80}\ H_{42}\ O_{8}$ aufgeſtellt. D. Ueberſ.

nen Oeles iſt nach Blyth und Hofmann (Annal. d. Chem. u. Pharm. LIII, 329) Styrol, welches ſich bei der Deſtillation theilweiſe in Metaſtyrol verwandelt. Letzteres, welches in der Retorte als zähe Maſſe zurückbleibt, iſt von Glenard und Boudault für einen beſonderen Stoff gehalten und Draconyl genannt worden.

Wird die Deſtillation der rothbraunen öligen Flüſſigkeit bei höherer Temperatur als 180° fortgeſetzt, ſo erhält man noch außer etwas Benzoëſäure ein ſauerſtoffhaltiges Oel von ſtarkem Geruche, welches bei 200° kocht, ſchwerer als Waſſer iſt und durch die Einwirkung von Aetzkali in Benzoëſäure und einen beſondern flüſſigen Stoff zerfällt.

Das Drachenblut wird hauptſächlich zur Bereitung rother Harzfirniſſe verwendet.

4027. Benzoë. Benjoin. Benzoë. Dieſes Harz wird durch Einſchnitte in den Stamm und die Aeſte von Styrax Benzoïn, einem auf Sumatra wachſenden Baume gewonnen. Es erhärtet bald an der Luft und kommt im Handel gewöhnlich als brüchige Maſſen vor, deren Bruch ein Gemenge von mehr oder minder großen rothen, braunen und weißen Körnern darſtellt. Sind dieſe weiß und haben ſie mandelförmige Geſtalt, ſo nennt man das Benzoëharz wegen dieſer Aehnlichkeit Benzoë amygdaloïdes. Der Bruch der Benzoë iſt muſchlig und fettglänzend. Ihr ſpecifiſches Gewicht variirt von 1,06 bis 1,09. Ihr ſehr angenehmer Geruch erinnert an den der Vanille und tritt beſonders beim Zerſtoßen deutlich hervor. Bei gelinder Wärme ſchmilzt ſie, und dann ſublimirt ſich Benzoëſäure daraus.

Nach der Analyſe von Unverdorben ſoll die Benzoë außer Benzoëſäure und einem flüchtigen Oele drei verſchiedene Harze enthalten.

Bei der Benzoëſäure haben wir die Verfahrungsarten angegeben, durch welche man dieſe Säure aus der Benzoë darſtellen kann.

Durch trockene Deſtillation können aus der Benzoë mehrere Oele erhalten werden. Das hauptſächliche Produkt, welches von Cahours unterſucht und neuerdings von Deville analyſirt worden iſt, beſitzt nach letzterem Chemiker die Zuſammenſetzung und Eigenſchaften des Benzoëäthers. Wir haben

ſchon Gelegenheit gehabt, über dieſen Gegenſtand einiges Nähere mitzutheilen, als wir von den Produkten der Deſtillation des harzigen Theils des Tolubalſams ſprachen.

Aus den Unterſuchungen von Johnſton geht hervor, daß das Benzoëharz nicht als ein einziger Stoff angeſehen werden darf, ſondern vielmehr als ein Gemenge mehrerer Harze, was mit dem ſchon früher von Unverdorben erhaltenen Reſultat übereinſtimmt. *)

*) Unverdorben hat die Benzoë auf folgende Weiſe zerlegt: Er hat dieſelbe fein gepulvert mit einer Auflöſung von kohlenſaurem Natron in Ueberſchuß gekocht, wodurch unter Verflüchtigung des Oeles Benzoëſäure und das Harz C aufgelöst wurden. Beide wurden aus der alkaliſchen Auflöſung durch Salzſäure präcipitirt und dann durch kochendes Waſſer, welches die Säure nebſt etwas Extraktivſtoff auflöste, von einander getrennt. Die in kohlenſaurem Alkali unauflösliche Harzmaſſe wurde mit Aether behandelt und dadurch in zwei Harze geſchieden, in das Harz A, welches ſich auflöste und in das Harz B, welches ungelöst blieb und durch Auflöſen in Alkohol gereinigt wurde. (Pogg. Annal. XVII, 179.)

Van der Vliet (Annal. d. Chem. u. Pharm. XXXIV, 177) hat dieſe drei Harze aus der Benzoë analyſirt und dabei folgendes Reſultat erhalten:

Harz A . . . $C_{140}\ H_{84}\ O_{14}$.
Harz B . . . $C_{80}\ H_{44}\ O_{9}$.
Harz C . . . $C_{60}\ H_{40}\ O_{5}$.

Man erſieht aus dieſen Formeln, daß die Harze B und C zuſammen dieſelbe Anzahl der Elemente enthalten wie das Harz A. Van der Vliet hat gefunden, daß, wenn man das Kochen der Benzoë mit der Auflöſung von kohlenſaurem Alkali lange genug fortſetzt, das Harz A ganz verſchwindet, und in Harz C, welches vom Alkali aufgelöst wird, und in Harz B, welches ungelöst bleibt, zerfällt.

Johnſton (Journ. f. prakt. Chem. XXVI, 148) hat bei ſeinen Analyſen des Benzoëharzes folgendes Reſultat erhalten: 1) die Zuſammenſetzung des farbloſen Benzoëharzes läßt ſich annäherungsweiſe durch die Formel $C_{80}\ H_{44}\ O_{9}$ ausdrücken; 2) durch Wärme und eine verdünnte Auflöſung von kohlenſaurem Alkali wird die Benzoë in Waſſer, Benzoëſäure, ein nicht ſehr flüchtiges Oel und ein Harz zerſetzt, deſſen Formel $C_{80}\ H_{46}\ O_{9}$ oder $C_{80}\ H_{48}\ O_{9}$ iſt; 3) beim Kochen mit gebranntem Kalk oder einer concentrirten Auflöſung von kohlenſaurem Alkali giebt ſie zwei Harze, eines in großer Menge, welches mit Kalk eine unauflösliche Verbindung bildet und aus $C_{80}\ H_{46}\ O_{8}$ beſteht, und ein anderes in geringer Menge, beſtehend aus $C_{80}\ H_{60}\ O_{7}$, welches mit Kalk aufgelöst bleibt; 4) durch Aetzkali wird das rohe Harz in alkoholiſcher Auflöſung in zwei Harze zerlegt, wovon das eine $C_{80}\ H_{44}\ O_{9}$ und das andere $C_{80}\ H_{60}\ O_{7}$ enthält. Erſteres wird durch wenig Aetzkali aus der alkoholiſchen Löſung präcipitirt, letzteres bleibt aufgelöst; 5) durch eine weingeiſtige Löſung von eſſigſaurem Bleioxyd entſteht in einer alkaliſchen Benzoëlöſung eine geringe Menge eines Niederſchlages.

Wir wollen hier die Zuſammenſetzung einiger der vorzüglichen harzigen Stoffe zuſammenſtellen:

Name des Harzes	Kohlenſtoff.	Waſſerſtoff.	Sauerſtoff.	Beobachter.
Fichtenharz.	77,5	9,7	12,8	Schrötter.
Föhrenharz	76,7	9,4	13,9	„
Colophonium	79,2	9,9	10,9	Roſe.
„	78,9	9,9	11,2	Laurent.
„	78,8	9,8	11,4	Dumas.
„	79,7	9,8	10,5	Trommsdorff.
„	79,7	10,0	10,3	Blanchet und Sell.
Copaivaharz	80,4	10,2	9,4	Roſe.
Copal	80,0	10,4	9,6	Dumas.
Dammarharz	82,0	11,1	6,9	Schrötter.
Saures Harz aus Gummigutt	72,8	7,4	19,8	Johnſton.
Guajakharz, natürl.	71,0	7,0	22,0	Pelletier.
„ künſtl.	70,4	6,8	22,8	Johnſton.
Bernſtein	78,8	10,2	11,0	Schrötter.
Sandaracharz A	78,2	9,8	12,0	Johnſton.
„ B	75,9	9,9	14,2	„
„ C	75,6	9,4	15,0	„
Benzoë.	72,2	6,8	21,0	Schrötter.
Benzoëharz.	71,2	6,5	22,3	Fremy.
Lösliches Harz aus Canada-Balſam	78,7	9,7	11,4	Dumas.
Lösliches Harz von arbol à brea	75,9	10,4	13,9	„
Kryſtalliſirtes Korkwachs . .	82,6	11,2	6,2	Bouſſingault.

welcher ein aus C_{80} H_{44} O_9 beſtehendes Harz enthält. Durch Zuſatz von Ammoniak erhält man eine zweite Menge eines Niederſchlages, aus welchem ſich ein aus C_{80} H_{52} O_{10} beſtehendes Harz iſoliren läßt.

Schrötter (Pogg. Annal. LIX, 71) hat das ganze Benzoëharz der Elementaranalyſe unterworfen und dafür die Formel C_{38} H_{22} O_4 aufgeſtellt.

Kopp (Institut, No. 517, pag. 400) hat die Benzoë nach Unverdorbens Methode analyſirt und will dabei außer oben angeführten drei Harzen auch

VIII. Kapitel.

Firniſſe. Vernis.

4028. Mit obigem Namen bezeichnet man im Allgemeinen Flüſſigkeiten, welche, wenn ſie in dünner Schichte auf feſte Körper aufgeſtrichen werden, auf deren Oberfläche einen glasartigen Glanz bilden. Dieſer rührt von einer vereinten Wirkung der Zurückwerfung und Brechung der Lichtſtrahlen her, die von dem nach dem Verdampfen des Firniſſes auf der Oberfläche des Körpers zurückbleibenden dünnen Häutchen hervorgebracht wird. Im Allgemeinen ſucht man durch Anwendung

---

noch ein viertes Harz gefunden haben, welches ſich allmählig aus der ätheriſchen Löſung des Harzes A mit röthlicher Farbe abſetzt. Bei der trocknen Deſtillation der reinen Benzoë hat er erhalten: ölbildendes Gas, leichtes Kohlenwaſſerſtoffgas, ein butterähnliches Deſtillationsprodukt, enthaltend Benzoëſäure, Phenalkohol und wenig Waſſer; im Rückſtand blieb Kohle.

Durch Behandlung der Benzoë mit Salpeterſäure in einer Retorte bekommt man nach Kopp Bittermandelöl, Blauſäure und etwas Benzoëſäure, während in der Retorte Pikrinſäure und eine neue Säure, die Benzoëharzſäure, acide benzoërésique zurückbleiben. Dieſe beiden Säuren werden dadurch von einander getrennt, daß man ſie in kohlenſaurem Kali auflöst und das pikrinſaure Kali herauskryſtalliſiren läßt. Aus der Mutterlauge wird die Benzoëharzſäure durch Salzſäure präcipitirt. Sie iſt ein amorphes gelblichweißes Pulver, von ſtechendem, ſchwachſaurem Geſchmack. Sie ſchmilzt bei 120°, ſublimirt dann mit theilweiſer Zerſetzung, und gibt glänzende weiße Kryſtallblätter. Sie kann entzündet werden und brennt mit rußender, rother Flamme. In Waſſer iſt ſie ſehr ſchwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. In Schwefelſäure, Salpeterſäure und Salzſäure löst ſie ſich unzerſetzt auf und wird daraus wieder größtentheils durch Waſſer präcipitirt. Ihre alkaliſchen Salze ſind gelb; das Kaliſalz kann in Kryſtallſchuppen erhalten werden; die übrigen Salze kryſtalliſiren nicht. Das benzoëharzſaure Kali gibt Niederſchläge mit den Salzen der Erden und Metalloxyde.

D. Ueberſetzer.

eines Firniſſes irgend einer Oberfläche ein ſolches Anſehen zu geben, als wenn dieſelbe befeuchtet oder mit einem Glaſe bedeckt wäre.

Zur Bereitung der Firniſſe dienen Alkohol, fette und ätheriſche Oele, Harze und Gummiharze, und dieſe Stoffe ſollen den Körpern, worauf man ſie anwendet, nicht nur Glanz geben, ſondern dieſer Glanz muß ſich auch auf eine dauerhafte Weiſe erhalten.

Die Bereitung der Firniſſe beſteht alſo in der Zuſammenſetzung gewiſſer Flüſſigkeiten, die man durch Auflöſung von eigentlichen Harzen oder Gummiharzen in verſchiedenen Vehikeln erhält, deren Natur nach der Conſistenz, die man dieſen Zuſammenſetzungen geben will, und nach dem Gebrauche, wozu man ſie beſtimmt, wechſelt. Nach der Anwendung verdampft das Auflöſungsmittel und das Harz wird feſt.

Zur Bereitung der Firniſſe können folgende Stoffe gebraucht werden:

Auflöſende Flüſſigkeiten.	Feſte Stoffe.	Farbemittel.
Mohnöl.	Copal.	Gummigutt.
Leinöl.	Dammarharz.	Drachenblut.
Terpenthinöl.	Bernſtein.	Aloë.
Rosmarinöl.	Maſtix.	Safran.
Alkohol.	Sandarac.	
Aether.	Schellack.	
	Elemi.	
	Benzoë.	
	Colophonium.	
	Geigenharz (arcanson).	
	Anime.	

Mit einem Wort, jede Auflöſung von Harz oder Gummiharz in einer geeigneten Flüſſigkeit, welche fähig iſt, beim Verdampfen die aufgelöste Subſtanz abzuſetzen und in Form einer durchſichtigen, glänzenden, mehr oder minder feſten Schichte zu hinterlaſſen, ſtellt einen ſogenannten Firniß dar.

Jede harzige, in Alkohol lösliche Subſtanz wird einen Firniß von guten Eigenſchaften geben, wenn das Harz auf keine bemerkenswerthe Weiſe auf die Farbe der Flüſſigkeit Einfluß hat. Die Harze von weicher und zäher Conſistenz, wie der

Terpenthin, canadiſche Balſam, und die trocknen Harze, wie der Maſtix, Sandarac, ꝛc. ſind gleich fähig, Firniße zu bilden, wenn ſie einmal zum Theil oder ganz in Alkohol gelöst ſind. Ebenſo ſtellen die fetten und flüchtigen Oele, die wir oben angeführt und die durch eine vorhergehende Behandlung die Eigenſchaft erlangt haben, an der Luft zu trocknen, Firniße dar, wenn man darin Harze, Gummiharze oder Balſame auflöst.

Bei der Bereitung der Firniſſe benützt man alſo die Auflöslichkeit, welche mehrere Subſtanzen theilen; man wählt hierzu die einen oder die andern je nach dem Bedürfniße, um die Veränderungen zu benützen, die von ihrer beſonderen Natur abhängen. Wie auch die Uebereinſtimmung bei den Harzen ſein möge; man weiß, daß ſie in ihrem Gefüge und phyſikaliſchen Eigenſchaften ziemlich deutliche Unterſchiede darbieten. Sie können alſo keine Firniſſe von gleicher Beſchaffenheit geben, wenn man ſie einzeln anwendet. Allein in ihrer Vermengung üben ſie auf ihre gegenſeitige Auflöslichkeit und auf die Eigenſchaften des gemengten Rückſtandes einen Einfluß aus, wodurch es erklärlich wird, warum man in den gewöhnlichen Vorſchriften zur Firnißbereitung ſo viele Ingredienzien angegeben findet; auf der mehr oder minder geſchickten Bildung ſolcher Gemenge beruht am häufigſten die Verſchiedenheit der Firniße und ihrer Wirkung.

Gewiſſe Firniße trocknen ſehr leicht; dieß ſind die am wenigſten haltbaren; andere ſind zähe, fett, trocknen langſam, ſind aber auch die haltbarſten, wenn ſie den gehörigen Grad der Trockenheit erlangt haben.

Wieder andere endlich beſitzen Eigenſchaften zwiſchen jenen der vorhergehenden; ſie ſind alſo von mittlerer Güte und ſtehen zwiſchen den am wenigſten dauerhaften Firnißen und jenen, welche dem Eindruck und der Reibung harter Körper am beſten widerſtehen.

Mit einem Worte, die Firniße ſollen folgende, kurz zuſammengefaßte Eigenſchaften beſitzen:

1. Nach dem Trocknen ſollen ſie glänzend bleiben und weder ein fettes noch mattes Anſehen haben.

2. Sie ſollen an der Oberfläche der Körper innig ankleben und ſich folglich nicht abſchuppen.

3. Dieſe Eigenſchaft müſſen ſie viele Jahre lang, ohne ſich zu färben oder ihren Glanz zu verlieren, beibehalten.

4. Sie ſollen ſo ſchnell als möglich trocknen, ohne daß dadurch die Härte des harzigen Ueberzugs vermindert werde.

Einige Harze können ſogleich zur Firnißbereitung gebraucht werden; andere erfordern zuvor eine Zubereitung, wodurch ihre Löslichkeit vermehrt wird. Die nachfolgenden Mittheilungen in Beziehung auf die Behandlung des Schellacks, und diejenigen, welche wir bei der Geſchichte des Copals gemacht haben, beweiſen, daß die Auflöslichkeit dieſer Harze durch eine wirkliche Oxydation verändert und vermehrt werde. Es iſt alſo wichtig, über jedes Harz in beſonderer Beziehung auf die Firnißbereitung Einiges mitzutheilen, was wir in folgenden Bemerkungen thun wollen.

Schellack. Seit langer Zeit ſuchte man den Schellack in Alkohol aufzulöſen, um einen Firniß zu erhalten, welcher ſchnell trockne und eine glänzende Schichte auf den überzogenen Oberflächen hinterlaſſe. Die einzigen, bis auf letztere Zeit bekannten Auflöſungsmittel waren die fetten Oele; allein die fetten Firniſſe, die man damit erhält, ſind nicht zu jeder Anwendung tauglich.

Alkohol von 43° löst wohl einen Theil des Schellacks auf; allein dieſe Auflöſung iſt ſo ſchwach, daß ſie am Alkoholmeſſer noch 40° zeigt.

Den Gebrüdern Söhne iſt es gelungen, den Schellack von jeder Sorte und Güte durch ein äußerſt einfaches Verfahren aufzulöſen. Es iſt vergeblich, dieſes Harz zu dieſem Zweck mit Waſſer zu zerreiben, um es ſo äußerſt fein zu zertheilen, und dadurch vielleicht die Löslichkeit in Alkohol zu erleichtern. Einige Theile löſen ſich nur ausnahmsweiſe gut, gewöhnlich iſt aber dieſes Harz in ſo geringer Menge in Alkohol löslich, daß man auf dieſe Weiſe keinen Firniß von guter Qualität erzeugen kann.

Ein ganz verſchiedenes Reſultat erhält man, wenn man das auf obige Weiſe erhaltene höchſt feine Pulver an der Luft liegen läßt. Nach einiger Zeit löst ſich das Pulver ſchon viel beſſer auf, aber ein ausgezeichnetes Reſultat erlangt man erſt nach einem Jahr. Man muß während dieſer ganzen Zeit

das Pulver der Luft ausgeſetzt laſſen; es löst ſich dann ſchon in Alkohol von 35°.

Die Gebrüder Söhne haben viele vergebliche Verſuche in der Abſicht gemacht, die Langſamkeit dieſes Verfahrens zu verringern. Die Wärme könnte zum Gelingen etwas beitragen, allein ſie färbt den Schellack. Die Wirkung der Salpeterſäure war nicht genügend, denn die dadurch erhaltenen Produkte können durchaus nicht angewendet werden.

Der durch Auflöſen des Schellacks in Alkohol bereitete Firniß wird mit Erfolg für Meubeln und andere ähnliche Gegenſtände angewendet; ſeine Anwendung iſt leicht, denn er trocknet nach dem Auftragen raſch.

Der nach Söhnes Verfahren zubereitete Copal giebt trocknende, feſte und glänzende Firniſſe; es iſt dieß eines der Harze, womit man die ſchönſten Firniſſe erhält. Wir haben geſehen, daß es außerordentlich ſchwierig iſt, den Copal in Alkohol aufzulöſen, wenn man ihn im gewöhnlichen Zuſtande dazu gebrauchen will. Es gelingt dieß nur mit Beihülfe gewiſſer ſehr löslicher Harze, womit man ihn vermengen muß. Auch gelangt man noch dahin, wenn man den Copal einige Sekunden lang brennen läßt, nach welcher theilweiſen Verbrennung er die Eigenſchaft erlangt, ſich in Alkohol leicht zu löſen; es giebt ſogar Fabrikanten, welche behaupten, daß es unmöglich ſey, ohne letztere Operation harten Copal aufzulöſen, welche Harze man auch ſonſt noch damit vermengen möge.

Leider beſitzt der Copal, der eine theilweiſe Verbrennung erlitten hat, nicht mehr die Eigenſchaften, wodurch er ſich vor dieſer Operation auszeichnete. Der damit bereitete Firniß iſt weicher, weniger glänzend und übrigens auch immer viel gefärbter. Der nach Söhnes Verfahren zubereitete Copal iſt ebenſo ſchön und giebt ebenſo glänzende Firniſſe als gewöhnlicher Copal.

Der weiche Copal iſt ziemlich löslich in Alkohol, allein er theilt die mittelmäßigen Eigenſchaften des theilweiſe verbrannten Copals.

Das Geigenharz (arcanson) wird zur Firnißbereitung manchmal gebraucht; allein es gilt als allgemeine Regel, daß dieſes Harz in Beziehung auf ſolche Anwendung als

ein ſehr ſchlechtes Material betrachtet werden müſſe, welches zu den gemeinen, wohlfeilen Harzen zu zählen iſt. Das Geigenharz giebt einen ziemlich glänzenden, aber ſehr trockenen, brüchigen und leicht abſpringenden Firniß. Wollte man es gebrauchen, ſo müßte man es nur in ſehr geringer Menge zum Firniß ſetzen, oder man müßte zur Verbeſſerung zu weiche Harze mit anwenden; allein, wir wiederholen es, das erhaltene Produkt wird niemals von derſelben Güte ſeyn als dasjenige, welches man mit feinen Harzen bereitet.

Das Colophonium theilt die oben bezeichneten Eigenſchaften des Geigenharzes vollkommen; es giebt trockene und brüchige Firniſſe.

Der Maſtix kann jedesmal gut angewendet werden, wenn man einem Firniß Mark und Geſchmeidigkeit geben will; er verzögert das Trocknen und macht den Firniß weniger geneigt, ſich abzuſchuppen. Mit einem Wort, wenn er mit Auswahl angewendet wird, kann er in Vermengung mit anderen Harzen von entgegengeſetzten Eigenſchaften gute Firniſſe geben.

Die Benzoë beſitzt, in höherem Grade vielleicht, die Eigenſchaften des Maſtix; leider iſt ſie gefärbt, was ihre Anwendung beſchränkt.

Man begreift ganz den Nutzen, der ſich bei der Firnißbereitung aus dieſen beiden letzteren Materialien ziehen läßt. Durch ihren Zuſatz in mehr oder minder großer Menge werden die Firniſſe mehr oder minder trocknend, mehr oder minder markig, mehr oder minder trocken und hart. Da ſie ſich außerdem ſehr gut in Alkohol löſen, ſo theilen ſie dieſe Eigenſchaft andern Harzen mit, die allein ſich nur ſchwierig löſen würden.

Der Bernſtein beſitzt jenen der beiden vorhergehenden Körper ganz entgegengeſetzte Eigenſchaften. Er iſt ſehr hart, ſpröde, löst ſich nicht in Alkohol, ſo daß man ihn mit anderen löslicheren Harzen nur in ſehr geringer Menge anwenden ſoll. Er hat in dieſer Beziehung eine große Aehnlichkeit mit dem Copal. In Terpenthinöl gelöst, gibt er ſehr glänzende Firniſſe.

Manchmal gebraucht man zu Weingeiſtfirnißen angezündeten Bernſtein (succin flambé); allein er hat nach dieſer Operation, wie der Copal, einen Theil ſeiner Güte verloren.

Man hat noch nicht die Wirkung langen Liegens an der

Luft auf ſehr fein zertheilten Bernſtein verſucht. Am meiſten gebraucht man zur Firnißbereitung Bernſtein, der durch Schmelzen verändert iſt. Man gewinnt ſo gleichzeitig für die Bedürfniſſe der Laboratorien Bernſteinſäure, während man den geſchmolzenen Bernſtein (Bernſteincolophonium) bereitet, der löslicher iſt, dabei aber auch weniger Härte und Glanz beſitzt, die ihm einen ſo hohen Werth verleihen würden, wenn man ihn unverändert aufzulöſen wüßte.

Der Sandarac wird bisweilen gebraucht, um die Firniſſe trocken und glänzend zu machen; da er in Alkohol ſehr wenig löslich iſt, ſo muß man ihn nur in geringer Menge mit anderen Harzen gemengt anwenden, und nur, um letzteren einen Theil ſeiner Eigenſchaften mitzutheilen.

Das Animeharz löst ſich leicht in Alkohol, allein wenn es nicht mit außerordentlicher Behutſamkeit angewendet wird, ertheilt es den Firniſſen ſehr ſchlechte Eigenſchaften; es macht, daß dieſe höchſt ſchwierig trocknen und immer weich, wie teigig bleiben. Die Angabe dieſer Fehler genügt um zu wiſſen, bei welchen Umſtänden man das Animeharz anwenden ſoll.

Nachdem wir nun die Firniße im Allgemeinen betrachtet haben, wollen wir einige Vorſchriften mittheilen, welche in den Künſten zur Bereitung dieſer Produkte befolgt werden.

4029. Wir theilen mit Tingry die Firniße in fünf Gruppen.

Die erſte enthält die am ſchnellſten trocknenden Firniſſe, die man mit Weingeiſt erhalten kann.

In die zweite, wo der Weingeiſt noch als Auflöſungsmittel dient, wollen wir die Firniſſe ſtellen, die den vorigen ungefähr ähnlich ſind, aber durch Zuſatz weicher harziger Subſtanzen weniger leicht trocknen.

In der dritten befinden ſich die Firniſſe, worin der Alkohol durch flüchtige Oele erſetzt iſt. Dieſe Gruppe enthält die anders färbenden Firniſſe (vernis changeants) und diejenigen, welche zum Vergolden, ꝛc. angewendet werden und Mordants heißen.

Die vierte Gruppe umſchließt die Firniſſe, wozu man den mit Terpenthinöl und ſelbſt mit Aether behandelten reinen Co-

pal anwendet. Dieſe Firniſſe beſitzen eine große Dauerhaftigkeit.

Endlich wollen wir in der fünften Gruppe die Firniſſe zuſammenſtellen, zu deren Bereitung man als Auflöſungsmittel trocknende fette Oele anwendet. Wir zählen hier den fetten Copal-, Bernſtein- und Kautſchuck-Firniß auf. Die ziemlich dunkle Farbe beſchränkt ihre Anwendung auf dunkelfarbigen Grund.

4030. **Erſte Gruppe.** Trocknende Weingeiſtfirniſſe.

1.	Weicher Copal	90
	Sandarac	180
	Auserleſener Maſtix . . .	90
	Heller Terpenthin	75
	Geſtoßenes Glas	100
	Reiner Alkohol	1000.

Die harten Harze werden fein gepulvert, mit dem ebenfalls gepulverten Glaſe gemengt und durch ein Seidenſieb geſchlagen; man giebt dann das Ganze zum Alkohol und erhitzt bis zum Sieden. Den Kolben, worin man das Gemenge erwärmt, muß man beſtändig ſchütteln, um ein Anlegen der Harze zu verhindern. Wenn die Auflöſung beendiget zu ſeyn ſcheint, ſetzt man den zuvor flüſſig gemachten Terpenthin hinzu. Man erwärmt noch eine halbe Stunde lang, hierauf nimmt man den Kolben vom Feuer und ſchüttelt noch, bis der Inhalt völlig erkaltet iſt. Am andern Tag gießt man den Firniß ab und filtrirt ihn durch Baumwolle.

Dieſer Firniß wird zum Einreiben auf verſchiedenen Gegenſtänden, als Meubeln, Chaiſen, Fächerhölzern, hölzernen Einfaſſungen und ſelbſt Metallen gebraucht.

2.	Sandarac	24
	Maſtix	6
	Heller Terpenthin	12
	Glaspulver	12
	Alkohol	100.

Dieſer Firniß wird für dieſelben Gegenſtände wie der vor-

hergehende gebraucht. Wir bemerken, daß die etwas große Menge Terpenthins ein langſameres Trocknen bewirkt.

3. Sehr weißer Copalfirniß.

In einen Kolben mit weiter Oeffnung gießt man:

Alkohol . . . . . 500 Grammen.
Aether . . . . . . 60 „

In einen kleinen Sack bindet man:

Seit langer Zeit gepulverten Copal 120 Grammen.

Man taucht den Sack in obige Flüſſigkeit, ſo daß er ſich 25 bis 30 Millimeter tief in derſelben befindet.

Man verſchließt die Oeffnung des Kolbens mit einem gläſernen Helme, der mit einer Vorlage verſehen iſt, und erwärmt im Sandbad, bis der Copal aufgelöst iſt.

4. Firniß zum Einreiben der Meubel.

Präparirten Schellack . . 500 Grammen
Alkohol . . . . 1000 „

Man bringt Alles in einen mit einer Blaſe verſchloſſenen Kolben, erwärmt bis auf 50 oder 60°, ſchüttelt bisweilen bis zur erfolgten Auflöſung um, gießt klar ab und bewahrt den Firniß auf.

Um dieſen Firniß anzuwenden, macht man einen Ballen, vermengt den Firniß mit ein wenig Olivenöl und reibt ſehr ſchnell in der Richtung der Faſern; man tränkt den Ballen mehrmals, und reibt von Neuem, bis die Oberfläche trocken iſt. Am Ende ertheilt man der Oberfläche mehr Glanz, indem man ſie mit Tripel und einem mit Olivenöl getränkten Ballen reibt, bis ſich der Glanz zeigt; zuletzt reibt man auch noch mit einem ſehr weichen Leder.

5. Firniß zum Einreiben der Meubel.

Sandarac . . . . 250 Grammen
Maſtix 25
Sarkokolle 25
Venetianiſcher Terpenthin . . 30
Benzoë 8
Rectificirter Weingeiſt . . 500.

Wenn Alles aufgelöst iſt, ſeiht man durch Leinwand.

4031. **Zweite Gruppe.** Weingeiſtfirniſſe, welche weniger leicht trocknen als die vorhergehenden, und einen minder ſtarken Geruch haben.

6.	Sandarac	10
	Elemiharz	120
	Animeharz	30
	Campher	15
	Glaspulver	120
	Reiner Alkohol	1000.

Dieſe Zuſammenſetzung wird für ausgeſchnittene Arbeiten, Toilette-Schachteln und kleinere Meubel gebraucht.

7.	Sandarac	180
	Schellack	60
	Geigenharz	120
	Gepulvertes weißes Glas .	120
	Heller Terpenthin . . .	120
	Reiner Alkohol	1000.

Dieſer Firniß wird für Täfelwerk, Meubel, Gitter, innere Treppengeländer angewendet.

8.	Sandarac.	120
	Körnerlack	60
	Maſtix	30
	Benzoë in Körnern.	30
	Glaspulver	120
	Venetianiſcher Terpenthin .	60
	Reiner Alkohol	1000.

Man färbt ihn mit einer geringen Menge Safran oder Drachenblut.

Dieſer Firniß, welcher leicht gefärbt iſt, wird für Violinen oder andere Saiteninſtrumente, und ſelbſt für Meubel von Pflaumenbaum, Mahagoni, Roſenholz angewendet.

9.	Körnerlack	180
	Geſchmolzener Bernſtein . .	60
	Gummigutt	6
	Wäßeriges Rothſantelholz-Extract	1
	Drachenblut	35
	Safran	2
	Glaspulver	120
	Reiner Alkohol	1000.

Man gebraucht dieſen Firniß im Allgemeinen zum Ueberziehen meſſingener Gegenſtände, welchen er Goldfarbe ertheilt.

Der Bernſtein, Körnerlack, das Gummigutt und Drachenblut müſſen gepulvert und mit dem Glaspulver gemengt werden; hierauf gießt man den Alkohol darauf, in welchem ſich der Safran und das Santelextrakt befinden. Man erwärmt dann die metallenen Stücke, die man mit dieſem Firniß überziehen will, und taucht ſie in dieſen.

10. In einen gläſernen Kolben ſchüttet man:

Sandarac	100
Maſtix	100
Venetianiſchen Terpenthin . . .	15

Darauf gießt man:

ſtarken Alkohol	500

Man verſchließt die Oeffnung mit einer durchſtochenen Blaſe und ſetzt den Kolben, den man täglich einigemal ſchüttelt, ins Sandbad.

Am Ende, wenn die Auflöſung vollſtändig iſt, filtrirt man durch Papier. Dieſer Firniß hat viel Glanz und läßt ſich einreiben und poliren, ohne ſich abzuſchuppen.

Um ihn einzureiben, bedient man ſich des Tripels und feuchter Leinewand. Die damit eingeriebenen Gegenſtände werden mit einem fetten Oele abgewiſcht und gerieben, hierauf mit einem ganz feinen Tuche gewiſcht und mit Stärkmehl entfettet.

11. Chineſiſcher Firniß.

Maſtix	60
Sandarac	60
Alkohol	500.

Man verſchließt den Kolben mit einer Blaſe und digerirt das Ganze bis zur vollſtändigen Auflöſung; hierauf ſeiht man durch Leinwand.

12. Sehr glänzender Firniß, der weder polirt noch gerieben zu werden braucht.

Geſchmolzener Bernſtein .	120
Sandarac	120
Maſtix	120
Rectificirter Weingeiſt . . .	1000.

Man digerirt unter bisweiligem Umſchütteln im Sandbad.

13. Glasartig glänzender Firniß.

Schellack	60
Sandarac	30
Maſtix	30
Anime	20
Olibanum	60.

Der Sandarac wird mit Kalilauge gewaſchen, hierauf das Ganze gepulvert, in einem Kolben mit 600 Theilen Alkohol übergoſſen und im Waſſerbade aufgelöst.

Man kann dieſen Firniß bei Waſſergemälden auf Papier oder Pergament anwenden; er wird mehrmals aufgetragen und dann mit ſehr fein zerriebenem Tripel polirt.

14. Firniß für Meſſing.

Mit Alkohol werden digerirt:

Curcuma	24
Safran	5.

Man filtrirt und digerirt mit dieſer Tinctur im Waſſerbade:

Gummigutt	24
Elemi	90
Drachenblut	30
Alkohol	500.

15. Firniß für Meſſing.

Körnerlack	180
Geſchmolzener Bernſtein	60
Gummigutt	60
Santelholz	10
Drachenblut	8
Alkohol	1000.

Man pulvert die feſten Stoffe, digerirt im Waſſerbade und filtrirt.

16. Firniß für Geräthſchaften.

Sandarac	120
Venetianiſcher Terpenthin	150
Lack	60
Olibanum	60

Colophonium	30
Gummigutt	30
Maſtix	60
Alkohol	1000.

17. Anderer Firniß für Geräthſchaften.

Lack	120
Sandarac	45
Maſtix	30
Geſchmolzener Bernſtein . .	30
Colophonium	90
Drachenblut	30
Curcuma	24
Gummigutt	24
Alkohol	1000.

Man pulvert und erwärmt in einem mit Blaſe verſchloſſenen Kolben. Dieſer Firniß wird warm auf warme Gegenſtände aufgetragen. Will man ihn dunkler haben, ſo ſetzt man noch 30 Grammen ſoccotriniſcher Aloë hinzu.

18. Firniß für metallene oder hölzerne Geräthſchaften.

Körnerlack	120
Sandarac	120
Drachenblut	16
Gummigutt	2
Curcuma	2
Venetianiſcher Terpenthin .	60
Alkohol	1000
Glas	150

Man zerſtößt, digerirt im Sandbad und filtrirt.

19. Anderer Firniß für Geräthſchaften.

Schellack	120
Gummigutt	120
Drachenblut	120
Safran	30
Alkohol	1000

20. Firniß für Geräthſchaften, ꝛc.

Präparirter Copal . . .	8

Sandarac 24
Lack . . . . 16.

Man zerſtößt, lößt in 100 Theilen warmen Alkohols auf und filtrirt. Ferner bereitet man eine Tinctur aus:

Curcuma 4
Orlean 2
Aloë 2
Gummigutt 2
Drachenblut . . . . . . ½.

Dieſe Tinctur wird dem Firniß in gehöriger Menge beigeſetzt.

21. Harter Lackfirniß.

Lack 90
Venetianiſcher Terpenthin . 4
Rectificirter Weinſtein . . 500.

Mnn digerirt bis zur Auflöſung. Dieſer Firniß wird für ſchwarze und braune Gegenſtände gebraucht.

22. Lackfirniß.

Sandarac 60
Maſtix 60
Elemi 30
Anime 10

Man lößt in 200 Theilen Alkohol auf und filtrirt.

23. Riechender Lackfirniß.

Sandarac 60
Schellack 120
Storax 30
Benzoë . . . . 30.

Das Gepulverte wird in 500 Theilen Alkohol aufgelößt.

24. Lackfirniß.

Sandarac 60
Schellack 30
Maſtix 30
Elemi 16
Alkohol . . . . 500.

Man erwärmt ein wenig, läßt zwei- bis dreimal aufkochen und ſetzt hinzu:

Terpenthinöl 30

Man filtrirt. Dieſer Firniß wird für muſikaliſche Inſtrumente gebraucht.

25. **Goldgelber Firniß.**

Gummigutt 120
Safran 8
Schellack 60
Alkohol . . . . 240.

Man erwärmt und filtrirt.

26. **Firniß für Holz, Eiſendraht, Gitter und Geländer.**

Sandarac 60
Lack 60
Weißes Harz 120
Venetianiſcher Terpenthin . 120
Glas 120
Alkohol . . . . 1000.

Das Ganze wird bei gelinder Wärme aufgelöst.

27. **Firniß für muſikaliſche Inſtrumente.**

Sandarac 120
Körnerlack 60
Maſtix 30
Benzoë 30
Venetianiſcher Terpenthin . 60
Alkohol . . . . 1000.

28. **Firniß für Stühle, Tiſche, ꝛc.**

Geſchmolzener Copal . . . 90
Venetianiſcher Terpenthin . 75
Sandarac 180
Maſtix 90
Alkohol 1000
Glaspulver . . . . 125.

29. **Firniß.**

Sandarac 360
Elemi 250
Maſtix 60
Campher 30
Alkohol . . . . 2000.

30. **Firniß zum Einreiben von Papiermaché.**

Maſtix	180
Sandarac	60
Venetianiſcher Terpenthin .	90
Rectificirter Weingeiſt . .	1000
Glaspulver	250.

Dieſer Firniß beſitzt viel Glanz, aber er iſt nicht haltbar.

Die eben aufgezählten Firniſſe können Politur ertragen, geradeſo wie die Firniſſe der drei folgenden Gruppen; allein ſie ſind empfindlicher und weniger haltbar.

Bei dieſer Gruppe von Firniſſen geht das Trocknen der aufgelösten harzigen Subſtanz ſchneller vor ſich, wenn man im Sommer arbeitet, oder wenn das Verdampfen des Alkohols durch Anwendung einer Trockenſtube beſchleuniget wird. Nach den wohl bekannten Eigenſchaften dieſes Vehikels muß man annehmen, daß es mit der Zeit keinen mit den ſich abſcheidenden harzigen Theilchen vereinigten Rückſtand hinterläßt; der Alkohol verdampft wirklich vollſtändig, allein es bleiben davon doch lange noch nach dem ſcheinbaren Trocknen, wenn dieſes in der Kälte geſchieht, einige Spuren mit der harzigen Subſtanz zurück.

Daſſelbe iſt in noch höherem Grade mit dem Terpenthinöl oder anderen flüchtigen Oelen, welche erſteres erſetzen können, der Fall. Dieſe Flüſſigkeiten gehen mit den Harzen eine innigere Vereinigung ein; ſie fügen nach Einwirkung der Luft, welche ſie verharzt, zum harzigen Rückſtand, welchen der Firniß hinterläßt, einen Theil ihrer eigenen Subſtanz. Je weniger die angewandten Oele ſich verflüchtigen, deſto mehr Haltbarkeit beſitzen auch die damit bereiteten Firniſſe. Der Zuſtand von Trockenheit, den man an gewiſſen Harzen wahrnimmt und der ſich den daraus mittelſt Alkohol erhaltenen Firniſſen mittheilt, wird verbeſſert, wenn man ſie in einer öligen Flüſſigkeit auflöst, welche die Harze in eine zähe und dennoch trocknende Subſtanz einhüllt.

Das Terpenthinöl und noch beſſer die weniger flüchtigen Oele würden wirklich allein ſchon Firniſſe geben, wenn man auf denſelben Gegenſtand allmählig mehrere Schichten auftra-

gen würde. Der Alkohol würde, wie man weiß, im gleichen Falle verſchwinden, ohne eine Spur ſeiner Gegenwart zu hinterlaſſen.

4032. **Dritte Gruppe.** Terpenthinölfirniſſe. Vernis à l'essence.

31.	Maſtix	360
	Terpenthin	45
	Campher	15
	Glaspulver	150
	Terpenthinöl	1100.

Dieſer Firniß wird für friſche Gemälde angewendet; wollte man ihn für alte Gemälde gebrauchen, ſo könnte man den Terpenthin weglaſſen.

32.	Körnerlack	120
	Sandarac oder Maſtix . .	120
	Drachenblut	15
	Curcuma	2
	Gummigutt	2
	Glaspulver	150
	Terpenthin	60
	Terpenthinöl	980

Dieſer Firniß wird anders färbender Firniß, vernis mutatif, vernis changeant genannt, weil, wenn er auf Metalle, wie Kupfer, Meſſing, Zinn, oder auf Meubel oder Täfelwerk angewendet wird, er dieſen eine Farbe und einen Glanz mittheilt, wodurch ſie den koſtbaren Metallen ähnlich werden. Mit dieſem Firniß ertheilt man auch dem gewalzten Silber und Kupfer jene glänzenden Farben, womit die Folien bedeckt ſind.

33.	Maſtix	30
	Sandarac	30
	Gummigutt	15
	Terpenthin	8
	Terpenthinöl	180

Dieſer Firniß, vernis mordant, wird gewöhnlich bei vergoldeten Gegenſtänden gebraucht.

34. Sandarac 30
Maſtix 30
Anime 30
Weißer Bernſtein . . . 15
Venetianiſcher Terpenthin . 30
Terpenthinöl . . . . . . 240.

35. Firniß für Gemälde.
Venetianiſcher Terpenthin . 120
Sandarac . . . . 60.

Man ſchmilzt und ſetzt eine hinreichende Menge Terpenthinöl hinzu.

35. b. Man ſchmelze weißen Bernſtein, laſſe erkalten, zerſtoße und löſe ihn in Terpenthinöl auf.

Dieſer Firniß hat einen ſehr ſchönen Glanz, allein man wendet ihn nur auf Gegenſtände an, die der Luft ausgeſetzt werden. Er iſt ſehr haltbar.

36. Schwarzer Firniß für Eiſenblech.
Colophonium 60

Man ſchmilzt in einem gußeiſernen Gefäße und ſetzt zu:
Bernſtein 90

Man ſchmilzt, läßt erkalten und fügt dann hinzu:
Terpenthinöl 45
Malerfirniß . . . . 45.

Man ſeiht durch Leinwand. Wenn der Firniß zu dick iſt, ſo verdünnt man ihn mit Terpenthinöl. Man wendet ihn bei Gegenſtänden von Eiſenblech an. Vor der letzten Schichte, welche den Glanz geben ſoll, reibt man das Stück mit einer in der Mitte durchſchnittenen Zwiebel.

4033. Bernſteinfirniſſe. Vernis au succin.

37. Weiſſer Bernſteinfirniß.
In einen Kolben gibt man:
Venetianiſchen Terpenthin . . 15

Man ſchmilzt und ſetzt nach und nach hinzu:
Fein gepulverten Bernſtein . 60.

Sobald die Maſſe dick zu werden anfängt, ſetzt man die

zur Verflüſſigung nöthige Menge Rosmarinöls hinzu. Hierauf wird noch beigegeben:

Rectificirtes Terpenthinöl . 180.

Wenn alles aufgelöst iſt, ſeiht man durch Leinwand.

38. Bernſteinfirniß für Metalle.

Man ſchmilzt

reines Colophonium 30

Zugeſetzt werden:

gut gepulverter Bernſtein . 60

Copal . . . . 60.

Wenn die Maſſe feſt wird, ſetzt man die nöthige Menge Terpenthinöls hinzu und ſeiht durch Leinwand.

Die metallenen Gegenſtände müſſen vor dem Firniſſen gut gereiniget und polirt werden.

Dieſer Firniß muß ſehr gleichförmig vertheilt werden. Man ſetzt hierauf den Gegenſtand einer erhöhten Temperatur aus, bis der Firniß trocknet; dann bringt man ihn bei möglichſt hoher Temperatur in den Ofen.

39. Bernſteinfirniß für vergoldetes Holz und Metalle.

Colophonium 15

Man ſchmilzt es in einem Glaskolben und ſetzt hinzu:

Bernſtein 60

Man macht flüſſig. Wenn die Maſſe zu geſtehen anfängt, verdünnt man ſie mit Terpenthinöl und gibt hinzu:

Elemi 30

Wenn das Gemeng geſchmolzen iſt, fügt man bei:

Terpenthinöl . . . . 375.

Man ſeiht durch Leinwand.

Der Firniß wird feiner, wenn man weniger Terpenthinöl nimmt. Man trägt ihn warm auf, und die zu firniſſenden Gegenſtände müſſen ebenfalls erwärmt ſeyn.

40. Bernſteinfirniß für Silber.

Elemi 30

Weißer Bernſtein 45

Sarcocolla 30

Terpenthinöl . . . . 375.

Er wird ebenſo wie der vorhergehende und zwar auf ſilberne Gegenſtände angewendet, die auch nach dem Firniſſen erwärmt werden.

41. Firniß für Eiſen.

Gekochtes Colophonium . . 120
Sandarac 180
Gummilack 60
Terpenthinöl . . . . . . 120.

Dieſes Gemeng digerirt man bis zur Auflöſung und ſetzt dann hinzu:

rectificirten Weingeiſt . . 180.

Man filtrirt und bewahrt auf. Dieſer Firniß iſt gegen den Roſt ſehr gut.

42. Gelber Terpenthinölfirniß.

Körnerlack 120
Sandarac 120
Drachenblut 15
Curcuma 2
Gummigutt 2
Venetianiſcher Terpenthin . 60
Terpenthinöl . . . . . 1000.

Die trocknen Harze werden gepulvert und im Waſſerbad aufgelöst.

43 Anderer Firniß.

Maſtix 60
Sandarac 60
Venetianiſcher Terpenthin . 120

Man löst auf in

Terpenthinöl . . . . . . 300.

44. Gelber Terpenthinölfirniß.

Copal 90
Olibanum 15
Venetianiſcher Terpenthin . 15
Terpenthinöl 300

Man löst im Waſſerbad auf und ſetzt zu:

Gekochtes Leinöl . . . . . 30.

Man ſtellt den Firniß 24 Stunden lang warm in die Ruhe.

45. Firniß für Gemälde.

Maſtix	360
Terpenthin	45
Campher	15
Terpenthinöl	1000.

46. Sehr gewöhnlicher Firniß.

Bis zur Austreibung aller Feuchtigkeit geſchmolzenes gemeines Harz 10

Colophonium, das man bis zum vollſtändigen Schmelzen beimengt 2

Terpenthinöl, weches zugeſetzt wird, nachdem die Maſſe vom Feuer genommen iſt . . . . 20.

47. Bernſteinfirniß für Waſſerfarben (Miniatur).

Geſchmolzener Bernſtein . .	30
Campher	0,1
Rectificirter Weingeiſt . .	150.

Das Gemenge kommt in einen mit Blaſe verſchloſſenen Kolben und wird 14 Tage bis 3 Wochen lang der Sonne ausgeſetzt. Von Zeit zu Zeit wird umgeſchüttelt und dann durch Leinwand geſeiht.

48. Schwarzer Bernſteinfirniß (für Gegenſtände von Papiermaché).

Dieſen Firniß bereitet man mit:

Colophonium	30
Bernſtein	30
Sarcocolla	30
Terpenthinöl	375.

Wenn alles aufgelöst iſt, ſetzt man eine gehörige Menge fein zerriebenes Beinſchwarz hinzu. Dieſer Firniß wird warm angewendet, und die damit überzogenen Gegenſtände müſſen in den Ofen gebracht werden.

4034. **Vierte Gruppe.** Copalfirniſſe. Vernis de copal.

49. Präparirter Copal	60
Lavendelöl	90

Terpenthinöl 120
Campher . . . . 2.

Man ſetzt in einem Kolben den Campher zum Lavendelöl und erwärmt bis jener aufgelöst iſt; hierauf wird der mit Terpenthinöl oder Aether behandelte und in Stücken zertheilte Copal zugegeben; man ſchüttelt bis zur Auflöſung um und gießt dann das Terpenthinöl hinzu. Statt des Lavendelöles kann auch Terpenthinöl genommen werden. Dieſer Firniß iſt durchſichtig und haltbar. Er kann auf Holz angewendet werden.

50. Präparirter Copal. . . . 15
Schwefeläther . . . . . . 60.

Die Maſſe wird in einem Ballon 30 Minuten lang geſchüttelt. Wenn nach Verlauf dieſer Zeit die Wände des Gefäßes ſich mit Streifen bedecken und die Flüſſigkeit nicht ganz klar iſt, ſo ſetzt man bis zur vollſtändigen Auflöſung Aether hinzu.

Will man dieſen Firniß anwenden, ſo bedeckt man den zu überfirniſſenden Gegenſtand mit einer Schichte Terpenthinöls, man wiſcht das Oel mit einem Bällchen ab und firnißt ſo, daß der Aether ſich nicht zu ſchnell verflüchtige. Dieſer Firniß taugt ſehr gut für Holz und Metalle.

51. Sehr geſchätzter Firniß für Gemälde.

Rosmarin- oder Lavendelöl 180
Campher 4
Präparirter Copal. . . . 60.

Man löst das Ganze auf und ſetzt zu:

Kochendes Terpenthinöl in hinreichender Menge. Man kann auch auf 1 Theil Copal 4 Theile Alkohol nehmen.

52. Weißer Copalfirniß.

Man wählt weißen Copal, ſchabt ihn auf der Oberfläche ab, um den undurchſichtigen Theil wegzunehmen, und pulvert gröblich, ſo daß man Stücke von einer Linie im Durchmeſſer bekommt.

Man ſchmilzt 8 Grammen venetianiſchen Terpenthin im Sandbad, ſetzt 8 Grammen Rosmarinöl und 125 Grammen auf obige Weiſe präparirten Copal hinzu. Wenn alles ſchmilzt, werden nach und nach 500 Grammen Alkohol hinzugegoſſen.

Man verſchließt den Kolben mit einer mit einer Nadel durchſtochenen Blaſe und ſetzt ihn ſechs Tage lang im Sandbad einer Temperatur von 75° aus. Die Maſſe wird täglich dreimal umgeſchüttelt. Nach der Auflöſung ſeiht man durch Leinwand.

53. Copalfirniß für Metalle.

Man ſchmilzt 500 Grammen Copal in kleinen Stücken und 166 Grammen Copaivabalſam in einem irdenen Gefäße bei gelindem Feuer. Wenn die Maſſe geſchmolzen iſt, ſetzt man 225 Leinölfirniß hinzu. Man rührt gut um, und wenn man den Firniß anwenden will, verdünnt man ihn mit Terpenthinöl.

1035. Fünfte Gruppe.

Mit fetten Oelen bereitete Firniſſe. Vernis gras.

Der Bernſtein und Copal werden für dieſe Art Firniſſe am beſten gebraucht; der Bernſtein gibt einen härteren Firniß als der Copal und läßt ſich mit der Hand nicht losmachen wie der letztere; die Anwendung beider zugleich muß vermieden werden.

Man löst ſie erſt nach dem Schmelzen auf. Auch darf man ſie nicht zu fein pulvern, indem der Staub anbrennen und der Firniß ſich ſchwärzen würde. Während des Schmelzens der Harze ſetzt man immer ein wenig Terpenthinöl hinzu.

Das Leinöl, welches man mit dieſen Harzen anwendet, muß von guter Qualität und alt ſeyn.

Zur Bereitung der fetten Firniße kann man übrigens jedes andere Harz gebrauchen.

54. Gelber Oelfirniß.

Erſte Vorſchrift.

Bernſtein	75
Gummigutt	22.

Man ſchmilzt einzeln, vermengt mit dem gekochten Oel und ſetzt eine gehörige Menge Terpenthinöl hinzu, hierauf färbt man mit Drachenblut, Gummigutt, Orlean.

Man kann auch nehmen:

Bernſtein . .	60	ſchmilzt und rührt um.
Lack . . .	15	

Dann ſetzt man 15 Grammen mit Olivenöl zerriebener

Aloë hinzu und erhitzt, bis die Maſſe gleichartig iſt. Zum Gebrauch wird dieſer Firniß mit Terpenthinöl verdünnt.

55. Gelber Oelfirniß.

Gekochtes Leinöl	500
Weißes Harz	60
Sandarac	60
Aloë	30.

Die Harze werden gepulvert zum gekochten Leinöl gethan und bis zur Syrupsconſiſtenz gekocht. Man färbt mit Aloë und ſetzt eine gehörige Menge Terpenthinöl hinzu. Bei der Anwendung werden die Gegenſtände erwärmt.

56. Schöner Malerfirniß.

Sandarac	120
Maſtix	30
Venetianiſcher Terpenthin .	6
Gekochtes Leinöl	750
Terpenthinöl	90.

Man mengt Alles in einem Kolben zuſammen und erwärmt im Waſſerbad, filtrirt und ſetzt den Firniß zwei Tage lang an die Sonne. Statt des Leinöls kann auch Mohnöl genommen werden.

57. Brauner Firniß.

Colophonium	180
Maſtix	90
Sandarac	90.

Man ſchmilzt und ſetzt ſo viel gekochtes Leinöl hinzu, daß es zwei Finger hoch über dem Gemeng ſteht; man rührt um, läßt 15 Minuten lang kochen, hierauf ſetzt man hinzu:

Aloë	60
Drachenblut	30
Umbraerde	12
Leinöl	3 Kilogr.

Man läßt einige Minuten lang kochen und fügt bei:

Bleiglätte	120
Mennige	180.

Man läßt 30 Minuten lang kochen, dann erkalten, worauf man unter Umrühren zuſetzt:

Terpenthinöl 90

Zuletzt ſeiht man durch Flanell.

58. Bernſteinfirniß.

Bernſtein 500

Leinöl . . . . 60.

Man ſchmilzt und vermengt mit 750 Grammen mit Glätte verſetzten Leinöls.

Dieſer Firniß taugt gut auf Holz und Metalle.

59. Schwarzer Firniß.

Man nehme 500 Grammen gekochtes Leinöl und ſetze zu:

Geſchmolzenen Bernſtein	von jedem 15
Sandarac	
Maſtix	
Colophonium . . .	
Lack	
Asphalt	" " 20
Schwarzes Pech . .	
Terpenthin	60.

Man ſchmelze alle Harze, ſetze das Oel hinzu, laſſe 5 Minuten lang kochen und filtrire.

60. Sehr trocknender Firniß.

Bernſtein wird zu erbſengroßen Stücken zerſtoßen, mit Terpenthinöl befeuchtet und über Kohlen geſchmolzen; wenn er ſich aufbläht, rührt man um. Man nimmt ihn vom Feuer und ſetzt unter beſtändigem Umrühren tropfenweiſe Terpenthinöl zu; wenn die Maſſe Syrupsconſistenz hat, ſetzt man ſie aufs Feuer, läßt kochen, ſetzt Terpenthinöl hinzu, und wenn der Firniß klar iſt, wird beigegeben:

Geſchmolzener Bernſtein . 120

Leinöl . . . . 45.

Man läßt das Gemeng kochen, filtrirt warm und bleicht den Firniß an der Sonne.

61. Copalfirniß.

Geſchmolzener Copal . . . 600

Maſtix 18

Olibanum . . . . 30.

Das Ganze wird zerſtoßen, in einem Kolben mit 23 Grammen Spicköl übergoßen und einige Zeit lang bis zur Auflöſung im Sandbad erwärmt; dann ſetzt man hinzu:

Leinöl	1 Kilogr.

Man läßt das Gemeng noch 24 Stunden lang im warmen Sandbad.

Verſchiedene Firniſſe.

62. Holländiſcher Firniß für Papiere und Pergament.

Terpenthin	120
Sandarac	120
Maſtix	120
Geſchmolzener Bernſtein . .	30
Terpenthinöl	500

4036. Wir wollen an die fünf Gruppen von Firniſſen einige Gemenge reihen, welche die Graveurs gebrauchen.

63. Firniß zum Kupferſtechen.

1.	Gelbes Wachs . .	46	im Winter.
	Maſtix	30	
	Asphalt	15	
2.	Gelbes Wachs . .	30	im Winter.
	Maſtix	30	
	Asphalt	15	
3.	Gelbes Wachs . .	120	im Sommer.
	Asphalt	60	
	Bernſtein . . .	30	
	Maſtix	30	

Man ſchmelze, gieße ins Waſſer und hebe die Maſſe als Kugel auf.

64. Firniß zum Graviren auf Glas.

1.	Wachs	30	
	Maſtix	15	
	Asphalt	7	
	Terpenthin	2	
2.	Maſtix	15	ſehr guter Firniß zum Glasgraviren.
	Terpenthin	7	
	Spicköl	4	

65. Weiches Wachs für Graveurs.

1. 1 Theil Talg, 2 Theile gelbes Wachs.
2. 5 Theile gelbes Wachs, 1 Theil Olivenöl.
3. 4 Theile gelbes Wachs, 1 Theil Terpenthin.
4. 500 Grammen Wachs.

30 { " Terpenthin.
   { " Olivenöl.

IX. Kapitel.

Wachsleinwand. Toiles cirées.

4037. Unter dieſe Benennung kann man zwei Sorten Produkte von ganz verſchiedenem Gebrauche bringen, wovon jede ziemlich wichtig iſt.

Die eine findet ihre Anwendung in der Einrichtung unſerer Wohnungen und dient beſonders als Fußteppiche, Tapeten, Teppiche zum Bedecken der Tiſche, Schränke, und in dieſem Falle ſucht man ihr durch glänzende und mannigfaltige Farben und durch Firniſſe von großer Durchſichtigkeit ein angenehmes Anſehen zu geben.

In die zweite Klaſſe von Wachsleinwand bringen wir hingegen alle jene, welche durch ihre Undurchdringlichkeit die Gegenſtände zu ſchützen beſtimmt iſt, die ohne Nachtheil nicht der ſchlechten Witterung ausgeſetzt werden können und folglich bei einer langen Reiſe, ꝛc. verderben würden. Dieſe Art Wachsleinwand muß natürlich ſehr wohlfeil fabricirt werden; Zeichnungen dürfen nicht daran angebracht, ſondern müſſen durch eine gleichförmige Farbe erſetzt ſeyn, und zwar iſt der Wohlfeilheit wegen allgemein die ſchwarze Farbe gewählt. Der ſchwarze Grund iſt indeſſen ſchwer zu trocknen, weßhalb man die Leinwand beinahe immer in die Trockenſtube bringen muß.

In dieſe Kategorie müſſen wir auch den Wachstaffet bringen, der auf ähnliche Weiſe wie die Wachsleinwand gebraucht wird.

Bei der Wachsleinwand unterſcheidet man:

1. Solche von Baumwolle, welche auf einer Seite zubereitet iſt;

2. Solche von Hanf, auf einer Seite zubereitet;

3. Hanfene, auf der einen Seite zubereitet und auf der anderen mit einer beinahe gleich dicken Schichte von Leinöl und Bleiglätte überzogen; dieß iſt die ſtarke Leinwand;

4. Gewebe mit leinenen Kettenfäden und wollenem Einſchlag für Tapeten, auf einer einzigen Seite gemalt.

Wie auch die Natur des Gewebes ſeyn möge, das Verfahren iſt übrigens daſſelbe.

1. Fabrikation der Fuß- und Tiſchteppiche, Tapeten, ꝛc. Für dieſe Fabrikation wendet man entweder Baumwollen- oder Hanfzeug an. Es iſt begreiflich, daß für Fußteppiche ſolcher Rohſtoff vorzuziehen iſt, der am beſten hält. Auf jeden Fall muß man regelmäßig gewebte Leinwand wählen, die überall gleich dick iſt.

Man ſpannt dieſe Leinwand an den Rändern auf einen Rahmen, hierauf geht man ans Leimen, wodurch die Zwiſchenräume des Gewebes verſchloſſen werden und eine ebene Oberfläche entſteht, auf welche die allmähligen Farbeſchichten leicht aufgetragen werden können. Dieſes Einleimen geſchieht bei Fußteppichen mit Pappe, der etwas Leim zugeſetzt wird. Für Tiſchteppiche überzieht man die Leinwand mit einem klaren Schleim, den man durch Kochen von Leinſamen mit Waſſer erhält; bisweilen bedient man ſich, wie dieß Hr. Seib thut, des aus Oelkuchen bereiteten Leinmehles, welche Methode offenbar wohlfeiler iſt als die erſtere. Wenn das Leimen beendigt iſt, ſo ſchreitet man ſogleich zur Anwendung eines Ueberzuges aus Leinöl und Bleiglätte, welchem man die Conſiſtenz einer dicken Pappe giebt.

Das Auftragen deſſelben geſchieht mittelſt eines breiten Stahlmeſſers; er wird dann abgerieben, worauf man einen zweiten, ganz gleichen Ueberzug aufträgt, den man gleichfalls reibt. Um dieſe Zubereitung vor dem Auftragen der Farben zu beendigen, bedarf es gewöhnlich zweier Schichten Bleiglätte; hat man es aber mit ſtarker Leinwand für Tapeten zu thun, ſo wird man ſieben Schichten auftragen, nämlich vier auf der rechten und drei auf der unrechten Seite. Jede Schichte erfordert im Sommer drei bis vier Tage zum Trocknen. Man braucht alſo 30 Tage um alle Schichten aufzutragen und zu trocknen; letzteres geſchieht gewöhnlich an freier Luft und iſt

demnach jedem Temperaturwechſel unterworfen. Einige Fabriken wenden Trocknenſtuben an, beſonders im Winter, allein man erhält bei dieſem Verfahren im Allgemeinen ein minder günſtiges Reſultat, was wahrſcheinlich daher rührt, daß das Trocknen in verſchloſſenen Räumen vorgenommen wird. Ohne Zweifel würde ein beſſeres Reſultat erzielt werden, wenn man Trocknenſtuben mit Luftzug anwenden würde, wo die Luft bei niedriger Temperatur, z. B. bei 30 bis 35° einſtrömen könnte. Die Schnelligkeit der Luftſtrömung würde die Erniedrigung der Temperatur ausgleichen, und es wäre nicht zu befürchten, daß für die Dauerhaftigkeit der Ueberzüge ein Nachtheil entſtünde.

Hat die Leinwand bei gehöriger Dicke das Anſehen und die Geſchmeidigkeit eines gleichförmigen Leders, ſo handelt es ſich darum, die Oberfläche, welche ſich dem Auge darbieten ſoll, mit farbigen Zeichnungen zu überziehen. Die Farben werden ebenſo aufgedruckt wie auf gemalte Zeuge und Papiere. Chineſiſches Operment gibt Gelb; Operment mit Berlinerblau gemengt macht Grün; Schwarz erhält man mit Beinſchwarz, welchem man Berlinerblau zuſetzt, das man in Salzſäure vertheilt und wovon man dann die Säure durch Verdampfen wegjagt. Das Berlinerblau hat ein ſonderbares Beſtreben, ſich körnig abzuſcheiden. Oft gibt man vor dem Aufdruck der Farben mit der Bürſte einen gleichförmigen Grund, der oft wie Holz, Wurzeln, Marmor ausſieht und den die Geſchicklichkeit und Gewandtheit der Arbeiter auf hundertfältige Weiſe verändern kann. Es iſt begreiflich, daß man unter ſolchen Umſtänden alle Methoden und Handgriffe anwenden kann, die wir täglich von den Anſtreichern befolgen ſehen. Bei ſolchem an Form und Farbe abwechſelnden Grunde gebraucht man gewöhnlich mit Bier angerührte Farben; die Oelfarben machen in dieſem Falle wegen ihres ſehr langſamen Trocknens nur eine ſchlechte Wirkung. Man muß aber dann die Leinwand mit einer Schichte von Leinſamenſchleim präpariren. Will man auf ſolchen Grund farbige Zeichnungen anbringen, ſo muß man dieß lange nach dem Abreiben thun, weil ſie außerdem wenig Haltbarkeit hätten und ſich leicht abſchuppen würden.

Von den zum Marmoriren angewandten Methoden wollen wir hauptſächlich nur folgende anführen.

Man ſpritzt z. B. hie und da tropfenweiſe Farbe und hie und da Waſſertröpfchen auf. Man mengt ſie mittelſt einer Bürſte, bis der Grund gleichförmig erſcheint. Der Arbeiter fährt hierauf mit einem wollenen Lumpen auf der Leinwand hin und her, indem er denſelben ausbreitet, wieder zuſammenfaßt, knetet und auf hundertfältige Weiſe zerknittert, worauf das Marmoriren geſchehen iſt.

Außerdem gebraucht man einen cylindriſchen Stab, der an einem ſeiner Ende zu drei ſchiefen Fugen ausgehöhlt iſt. Indem man denſelben auf der gleichförmigen Farbe bald parallel mit der Axe, bald an einem ſeiner als Mittelpunkt gewählten Ende, bald durch eine hin und her laufende Bewegung rollen läßt, erhält man eine ſehr auffallende Marmorirung.

Man kann auf die feuchte Farbe auch mit einer Bürſte mit ſchlaffen und benetzten Haaren klopfen und mit Bürſten, welchen man hie und da an beſtimmten Punkten das Haar geſchnitten hat, verſchiedenartige Zeichnungen hervorbringen.

Die granitartige Zeichnung macht man übrigens durch Beſprengung, wie gewöhnlich.

Das Drucken auf dieſe Grunde geſchieht wie bei Zeugen und Papier mittelſt hölzerner Formen mit erhabener Zeichnung, welches Verfahren nichts Beſonderes darbietet.

Die eben angeführte Fabrikationsweiſe iſt die älteſte und wird noch von vielen Fabrikanten befolgt. Seit einigen Jahren iſt dieſes Verfahren, beſonders in Beziehung auf Erſparung der zu koſtſpieligen Handarbeit bedeutend verbeſſert worden. So werden bei Couteaux in Joinville le Pont die verſchiedenen Ueberzüge mittelſt einer ſehr ſinnreichen Maſchine aufgetragen, welche auf einmal beide Seiten der Leinwand überzieht; in einigen Minuten erhält ein Stück von 36 Metern beide Schichten und gelangt von ſelbſt in eine Trockenſtube, in welcher 52 ähnliche Stücke Platz haben. Man wird ſich von der Wichtigkeit dieſer Maſchine einen Begriff machen können, wenn man weiß, daß damit in Verbindung mit einem zweiten Apparat, mittelſt welchen die Stücke mechaniſch abgerieben werden, drei Menſchen die Arbeit von 60 oder 80 Arbeitern verrichten können. Die Reibemaſchine iſt ſehr einfach; man wird ſich dieſelbe ziemlich genau vorſtellen können, wenn man ſich einen Cylinder

zum Abreiben denkt, der zwei Bewegungen hat, eine, wodurch er ſich um ſeine Axe dreht, und eine andere, wodurch er von links nach rechts und von rechts nach links gleitet; man begreift, daß wenn die Leinwand ſich an dieſem Cylinder mit einer gewiſſen Spannung reibt, die Wirkung eben ſo gut iſt, als wie beim Reiben mit der Hand. Was die Maſchine zum Auftragen der Ueberzugsſchichten betrifft, ſo iſt ihr Gang ebenfalls leicht zu verſtehen. Wenn man nämlich annimmt, daß die Leinwand in horizontaler Richtung von einer geradlinigen Bewegung auf eine Art, die man ſich leicht vorſtellen kann, ergriffen wird und auf einem Durchgangspunkt dieſer Leinwand ein Meſſer zum Ueberziehen, eben ſo breit als der Zeug, auffällt, ſo iſt klar, daß der Ueberzug die ganze Oberfläche des Zeuges im Maaße ſeines Durchganges bedecken wird. Wenn man nun die mit dem Ueberzug verſehene Leinwand unter einem gehörig gerichteten Metallmeſſer durchgehen läßt, ſo wird man begreiflicher Weiſe eine Schichte von vollkommen regelmäßiger Dicke erhalten können, vorausgeſetzt, daß die Leinwand ſehr gut ausgeſpannt iſt und in horizontaler Richtung ſich befindet.

Im Elſaß hat man die Arbeit des Abreibens mit der Hand oder mittelſt der Maſchine ganz durch ein einfaches und originelles Verfahren verdrängt, welches darin beſteht, daß man die Farben und Ueberzüge auf verkehrte Weiſe zu jener bei der Leinwand auf vollkommen gleichartiges Papier ſehr gleichförmig aufträgt. Auf das Papier kommt alſo zuerſt die Zeichnung, dann der Grund, hierauf die Schichten mit Bleiglätte, die Leimſchichten und endlich die Leinwand oder deren Aequivalent ſelbſt. Man nimmt hierauf das Papier hinweg, indem man es mit ein wenig warmem Waſſer erweicht.

Sind die Teppiche fertig, ſo überzieht man ſie noch mit einer Schichte Firniß, bevor man ſie dem Handel übergiebt. Dieſer Firniß beſteht aus Leinöl und Copal, und muß, beſonders für Tiſchteppiche, ſehr durchſichtig ſein. Dieſe letzteren werden auf der inneren Oberfläche außerdem noch mit einer Schichte grün gefärbter Scherwolle überzogen, wodurch ſie ein angenehmeres Ausſehen bekommen und die Tiſche nicht ritzen.

Die Fabrikation der Fuß- und Tiſchteppiche gewinnt täglich bedeutend an Ausdehnung; ſo beſtunden ſchon im Jahre

1834 in der einzigen Stadt Mancheſter 17 Manufakturen, die ſich damit im Großen beſchäftigten. Der Gebrauch dieſer Teppiche, welche man waſchen kann, muß ſich beſonders in heißen Ländern verbreiten, wo ſie dazu beitragen, eine angenehme Friſche in den Wohnungen zu unterhalten.

2. Wachsleinwand zum Schutz vor Näſſe. Die Fabrikation dieſer Art Leinwand iſt viel einfacher als jene der gefärbten Teppiche; die hauptſächliche Bedingung, welche ſie zu erfüllen haben, iſt, daß ſie vollkommen waſſerdicht ſeien. Dieſe Leinwand wird gewöhnlich mit einem Ueberzug gemacht, der aus mit Bleiglätte trocknend gemachtem Leinöl beſteht, worin man etwas Theer oder noch beſſer Schiffspech oder Asphalt zerläßt.

Mittelſt eines leichten und ſicheren Verfahrens bereitet man ſehr haltbare Wachsleinwand, die u. A. zum Bedecken der Wägen, Wagenſchoppen, Schirmdächer, Zelte, ꝛc. gebraucht wird. Die beiden Leinwandſtücke gelangen zwiſchen zwei Cylinder; ein Mühlrumpf bringt zwiſchen beide Stücke das warme Gemenge von mit Bleiglätte gekochtem Leinöl und Schiffstheer; indem die Cylinder ſich drehen, zwingen ſie dieſes Gemenge durch beide Gewebe zu dringen, welche dadurch einen ſolchen Zuſammenhang unter ſich bekommen, daß ſie ein einziges Stück bilden, welches dann auf einen dritten Cylinder aufgerollt wird.

Man kann dieſes Verfahren noch wohlfeiler machen durch Anwendung von Steinkohlentheer, von dem man die Hälfte der darin enthaltenen flüchtigen Oele entfernt hat.

X. Kapitel.

Aſphalt. Bergtheer. Erdharzkitt.

4038. Vor einigen Jahren brachte der Aſphalt ein induſtrielles Fieber hervor, welches in unſeren Annalen der Gewerbe ohne Beiſpiel iſt; dieſes Produkt wurde damals über alles Maaß angeprieſen, man glaubte davon in allen Zweigen der Induſtrie und der Künſte Anwendungen machen zu können, ſelbſt da, wo der bloße geſunde Verſtand ſeine Unwirkſamkeit hätte vorherſehen können. Eine unglücklicher Weiſe zu vollſtändige Reaction beſtrafte bald dieſe unüberlegte Gunſt; der Aſphalt fiel in ein übertriebenes Mißtrauen; indeſſen erhob er ſich allmählig wieder und es iſt gewiß, daß ſeine koſtbaren Eigenſchaften, wenn ſie mit größerer Ueberlegung benützt werden, der Induſtrie einen dauerhaften Dienſt erweiſen werden. Wir wollen Einiges von ſeiner Anwendung ſagen, nachdem wir ſeine Fabrikation beſprochen haben.

Der Aſphalt oder Erdharzkitt, Asphalte, mastic bitumineux, wird nach zwei verſchiedenen Methoden bereitet; bei der einen wendet man als Rohſtoff einen bituminöſen Kalkſtein an, welchen man mit Bergtheer vermengt.

Nach dem zweiten Verfahren erzeugt man dieſe Rohſtoffe künſtlich, welche die Natur an einigen Orten ſchon ganz gebildet liefert; in dieſem Falle wird der Theer von den Gasfabriken durch Abdampfen in Schiffspech, brai gras, verwandelt, und dieſes in einem paſſenden Verhältniße mit Kreide gemengt.

Natürliches Erdharz. Bitume naturel.

4039. Das natürliche Erdharz iſt an Conſiſtenz verſchieden, je nach der mehr oder minder großen Menge ätheriſchen Oeles, welche darin enthalten iſt; allein man kann es durch

Entfernung dieſes Oeles nicht nur auf gleiche Conſistenz bringen, ſondern es auch mit denſelben Eigenſchaften erhalten. Seine Gewinnung iſt demnach ſehr leicht.

Der natürliche Asphalt findet ſich gewöhnlich mit Sand gemengt. Man wirft dieſes Gemenge in mit kochendem Waſſer gefüllte Keſſel, wo ſich der Sand präcipitirt, der dabei befindliche Thon aufgeſchwemmt bleibt und das Erdharz als Schaum obenauf ſchwimmt; man nimmt dieſes mit einem Schaumlöffel ab und läßt es in Tonnen abſetzen. Das Waſſer ſcheidet ſich ab und wird abgegoſſen, das Erdharz aber bringt man in einen zweiten Keſſel und erwärmt; der noch dabei befindliche Sand und Thon ſetzen ſich ab und der Reſt des Waſſers verflüchtiget ſich. Das Erdharz iſt hierauf im Zuſtande von Bergtheer; es kann dem Handel übergeben oder unmittelbar zur Bereitung des Erdharzkittes angewendet werden. Im letzteren Falle vermengt man es, während es noch geſchmolzen und heiß iſt, in ſolchem Verhältniß mit bituminöſem Kalkſtein, daß das Gemeng gleich gut der Einwirkung der Winterkälte und der großen Sommerhitze widerſtehen könne. Je bituminöſer der Kalkſtein iſt, deſto weniger muß man ausgeſchmolzenen Asphalt nehmen; das Mittel des letzteren beträgt 10 Procent von der Menge des Kalkſteins. Letzterer muß vor der Anwendung gepulvert und gut getrocknet ſein. Man gießt das Gemenge in Platten aus und übergibt es dem Handel.

Wir wollen nun einige Erdharzarten betrachten.

Erdharz von Seyſſel. **Bitume de Seyssel.** Dieß iſt das berühmteſte von allen. Es giebt in Seyſſel drei Sorten davon: 1) das ſandige, 2) das ſehr leicht ſchmelzbare kalkige, 3) das wenig ſchmelzbare kalkige. Wenn man das ſandige Erdharz in kochendem Waſſer erwärmt, ſo ſchmilzt das Bitumen, macht ſich von den ſteinigen Körnern los, ſchwimmt auf der Oberfläche der Flüſſigkeit, oder hängt ſich als Klumpen oder als rothbrauner durchſichtiger Ueberzug an den Wänden des Gefäßes an. Berthier hat daſſelbe genau unterſucht.

Alkohol greift dieſes Erdharz nur ſchwach an und färbt ſich blaßgelb; der Rückſtand ändert das Anſehen nicht, ſcheint aber weniger ſchmelzbar geworden zu ſein.

Aether löst die bituminöſe Subſtanz beinahe vollſtändig

auf und färbt ſich ſehr dunkel rothbraun; beim Verdampfen hinterläßt er als Rückſtand eine ſchwarze und weiche bituminöſe Subſtanz. Terpenthinöl löst ſie vollſtändig auf und läßt die ſteinigen Körner vollſtändig entfärbt zurück.

Bei der Deſtillation entweichen aus dem Erdharz bituminöſe, zähe Oele von dunkler Farbe, ohne Waſſer; es ballt ſich ein wenig zuſammen und wird graulichſchwarz. Eine auf dieſe Weiſe behandelte, an Bitumen reiche Probe hat gegeben:

Bituminöſes Oel	8,6
Kohle	2,0
Quarzkörner	69,0
Kalkkörner	20,4
	100,0.

Die ſehr leicht ſchmelzbare kalkige Sorte heißt in Seyſſel Asphalt. Sie iſt feſt, lichtbraun, hie und da ins Schwarze gehend, weder geblättert noch gebändert. Sie gehört zur Oolithformation. Man kann ſie pulvern und ſieben, aber ihr Staub, welcher eine Milchkaffeefarbe hat, ballt ſich freiwillig zuſammen. Terpenthinöl und Aether löſen das darin enthaltene Bitumen vollſtändig und ſogleich auf; dieſes Bitumen ſcheint von dem in der ſandigen Sorte enthaltenen nicht verſchieden zu ſeyn.

Wenn man dieſes Mineral erhitzt, ſo wird es merklich weich, bräunt ſich, verbreitet Rauch und verbrennt unter Hinterlaſſung eines ganz weißen Rückſtandes mit lebhafter Flamme.

Die dritte Sorte von Seyſſel findet ſich am Dorfe Arbagnour und wird bis jetzt noch nicht gewonnen. Sie beſteht aus einem dichten, durch äuſſerſt dünne und parallele Schichten gebänderten Kalkſteine. Ihre Analyſe hat gegeben:

Erdharzige Subſtanz . .	10,0
Thon	2,0
Schwefelſauren Kalk . .	1,2
Kohlenſauren Kalk . . .	86,8
	100,0.

Wird das Erdharz mit Salzſäure behandelt und dann der Deſtillation unterworfen, ſo ſchmilzt es bei dunkler Hitze zu einer ſchwarzen zähen Flüſſigkeit, welche unter Zerſetzung kocht, wobei ſich ein bituminöſes, dickes, dunkelrothbraunes Oel von

bituminöſem und zugleich unangenehmem Geruche verflüchtiget. Dieſes Oel löst ſich ſehr leicht in Aether, Terpenthinöl und ſelbſt in Alkohol. Das ſo behandelte Erdharz enthält:

Erdharzige Subſtanz . .	70,0
Kohle	12,0
Thon	18,0
	100,0.

Das Erdharz von Arbagnoux unterſcheidet ſich vom Asphalt von Seyſſel durch ſeine Unſchmelzbarkeit bei der Temperatur des kochenden Waſſers und durch ſeine Unauflöslichkeit in Aether und Terpenthinöl.

Bei Belley findet ſich ein dem vorhergehenden ganz ähnliches bituminöſes Mineral, und kommt dort in ſehr beträchtlicher Menge vor.

Erdharz von Lobſann. **Bitume de Lobsann** Zu Lobſann gewinnt man einen neben einer Lignitſchichte befindlichen bituminöſen Schiefer. Der Erdharz führende Sand wird bergmänniſch abgebaut Man kocht ihn dann mit Waſſer, wobei das Erdharz obenauf ſchwimmt und der Sand auf den Boden des Gefäßes fällt. Das Erdharz ſchmilzt aber nicht, ſondern löst ſich vom Sand mechaniſch in Form eines Schaumes los, welchen man in einem beſonderen Keſſel zum Schmelzen bringt. Indem man das geſchmolzene Erdharz abgießt, erhält man einen thonigen, zur Leuchtgasbereitung tauglichen Rückſtand.

Iſt das Erdharz gereiniget, ſo ſchmilzt man es und mengt ihm ſo viel gepulverten und getrockneten bituminöſen Kalkſtein bei, daß ein Teig entſteht. Man bringt dieſen auf Tiſche, wo ſich Papierbögen ausgebreitet finden, worüber man einen zur Aufnahme des Kittes beſtimmten Rahmen legt. In dieſen wird der Kitt gegoſſen und mittelſt eines heißen Eiſens ausgebreitet. Die beiden in demſelben Rahmen erhaltenen Platten bilden das Quadratmeter. Man beſtreut ſie mit bituminöſem Sand.

Man kann dieſe Platten aufeinander legen und zu Haufen verpacken. Man wendet ſie mit dem Papierbogen nach unten an und fügt die Platten mit demſelben Kitt mittelſt eines heißen Eiſens zuſammen. Will man ſie an einen anderen Platz

bringen, ſo ſchneidet man ſie auseinander und löthet ſie von Neuem zuſammen.

Asphalt von Bechelbrunn. **Asphalte de Bechelbronn**. Zu Bechelbrunn wird ein zwiſchen zwei Thonſchichten befindlicher bituminöſer Sand bergmänniſch gewonnen. Man wirft ihn in Keſſel mit kochendem Waſſer, wo ſich der Sand präcipitirt und der Asphalt als Schaum ebenauf ſchwimmt; dieſen nimmt man mit einem Schaumlöffel ab und gießt ihn in Tonnen, worin das Waſſer ſich davon abſcheidet und dann abgegoſſen wird.

Beim Erhitzen in einem kegelförmigen Keſſel läßt der rohe Asphalt noch Waſſer fahren, welches verdampft, und Sand, welcher ſich abſetzt, allein durch das Verdampfen dieſes Waſſers findet ein ſolches Aufblähen ſtatt, daß, wenn man den Schaum nicht mittelſt eines am Keſſel angebrachten Rührers zertheilen würde, die Operation unausführbar wäre.

Der auf dieſe Weiſe erhaltene Asphalt wird beſonders zum Einſchmieren der Wägen gebraucht, wozu er vollkommen paßt.

4040. Künſtlicher Asphalt. Er wird, wie wir geſagt haben, mittelſt Theer aus Gasfabriken bereitet. Vor allem muß man dieſen flüſſigen Theer in Schiffspech, brai gras, verwandeln, und hierzu iſt es nothwendig, die ätheriſchen Oele, welche ihn aufgelöst halten, zu verflüchtigen; man muß daher das Kochen der Maſſe verlängern, bis eine erkaltete Probe eine weiche Conſistenz annimmt. Das Eindampfen des Theers kann ſehr gut an freier Luft geſchehen, will man aber den Geruch vermeiden, welchen die ätheriſchen Oele verbreiten, und dieſe letzteren, welche einen gewiſſen Handelswerth haben, aufſammeln, ſo iſt es nothwendig, die Operation in verſchloſſenen Gefäßen vorzunehmen. Ein Apparat, der ein ſehr gutes Reſultat giebt, beſteht aus einer Blaſe von Eiſenblech mit bauchigem Boden, welche unmittelbar über den Ofen geſetzt wird; die Verbrennungsprodukte circuliren, nachdem ſie den Boden der Blaſe beſtrichen haben, um dieſe durch Kanäle herum, begeben ſich dann unter einen zweiten Keſſel und beginnen den darin enthaltenen Theer, der hierauf in die Blaſe kommen ſoll, zu erwärmen. Letztere, welche zu $\frac{3}{4}$ angefüllt wird, faßt 1200 Kilogrammen Theer und muß vollkommen mit Mauerwerk umgeben

ſeyn; der Hut ſelbſt, durch welchen die flüchtigen Produkte entweichen, muß mit ſchlechten Wärmeleitern, wie z. B. mit Aſche bedeckt ſeyn. Ohne dieſe Vorſicht würden die ätheriſchen Oele, welche eine ſehr ſchwache gebundene Wärme haben, ſich verdichten und unendlich lange in den Verdampfungskeſſel zurückfallen.

Um die Oele zu ſammeln, läßt man ſie in eine Röhre gehen, welche durch Waſſer, das in verkehrter Richtung zu jener der Dämpfe fließt, abgekühlt wird; hierauf fängt man ſie in einem verſchloſſenen Gefäße auf. Eine von dieſem ausgehende Röhre führt die nicht condenſirten Produkte aus dem Deſtillationsraum hinaus, welche Vorſicht nothwendig iſt, wenn man Feuersgefahr vermeiden will; denn die condenſirbaren Oele haben immer eine gewiſſe Tenſion und geben folglich Dämpfe, die ſich in der Atmosphäre verbreiten können.

Wenn der Theer auf den Punkt gebracht iſt, daß er nach dem Erkalten eine weiche Conſiſtenz annimmt, ſo läßt man ihn durch eine weite Klappe ablaufen und in einen dritten gußeiſernen, halbrunden Keſſel fließen.

Will man mittelſt dieſes Schiffspeches ſogleich Erdharzkitt bereiten, ſo erhält man ihn durch einen unter dem gußeiſernen Keſſel befindlichen Nebenofen im Fluße, hierauf ſetzt man in gehöriger Menge Kreide zu, welche zuvor gröblich gepulvert, bei 100° auf gußeiſernen Platten getrocknet und dann durch ein Drahtſieb geſiebt werden muß.

Indem man die Kreide zum Schiffspech warm ſetzt, macht ſich das Gemeng beſſer und ſchneller. Der Kitt wird deſto feſter, je mehr man Kreide nimmt, aber anderſeits wird er auch weniger bindend und brüchiger.

Um den Erdharzkitt zu gießen und ihm ſo eine bequeme Form zu geben, bedeckt man einen langen Tiſch mit gußeiſernen Platten. Der Tiſch iſt von einem Rahmen eingefaßt, der in 8 bis 10 Felder abgetheilt iſt mittelſt 15 Centimeter hohen Leiſten, die man ſenkrecht auf beiden Längeſeiten des Rahmens in gleichen Zwiſchenräumen in Fugen einſchiebt. Die durch dieſe Zuſammenfügung erhaltenen 8 bis 10 Model werden innen mit einer Maſſe aus 60 Waſſer und 40 Kreide bedeckt, um das Ankleben des Kittes an die Wände zu verhindern.

Der nach dieſem Verfahren erhaltene Kitt koſtet nicht viel; man wird dieſes aus der Auslage für eine Fabrikation von 1800 Kilogr. erſehen können.

360 Kilogrammen Schiffspech	40 Fr.
Bereitung des Kittes, Handarbeit von 2 Männern	6
2 Hektoliter Steinkohle	8
Abnützung der Geräthſchaften, allgemeine Koſten .	2
1440 Kilogrammen Kreide, Trocknen ꝛc. . . .	31
1800 Kilogrammen Kitt kommen auf	87
100 Kilogrammen kommen demnach auf	4,8. . .

Das ätheriſche Oel, welches man bei der Deſtillation des Theers erhält, findet noch keinen großen Abſatz; es kann bis auf einen gewiſſen Grad das Terpenthinöl erſetzen; man kann es zur Bereitung von Kienruß höherer Qualität gebrauchen.

Auch könnte man ſich deſſelben bedienen, um dem aus Steinkohle erzeugten Leuchtgas eine größere Leuchtkraft zu geben, zu welchem Zweck man das Gas über eine Schichte dieſes Oeles ſtreichen laſſen müßte. Man hat ſogar mit einigem Erfolg verſucht, dieſes Oel in beſonderen Lampen direct zu verbrennen.

4041. Die vortheilhafteſte Anwendung des natürlichen oder künſtlichen Erdharzkittes iſt die zur Verbeſſerung feuchter Räume. Er iſt ausgezeichnet, um Wohnungen vor Feuchtigkeit zu ſchützen, in dieſem Falle muß man ihn in dünnen Schichten anwenden und damit die ganze Oberfläche des Bodens bedecken; ebenſo kann man ihn ſchichtenweiſe auf Mauern auftragen, wenn ſie 30 oder 40 Centimeter vom Boden erhöht ſind. Mit Vortheil kann man ihn benutzen, um Abtrittsgruben, Baſſins, Springbrunnen, Waſſerbehälter auszukitten, indem er durchaus kein Waſſer durchdringen läßt.

Mittelſt einer Asphaltſchichte werden Terraſſen undurchdringlich gemacht, und in dieſem Falle erſetzt das Erdharz mit großer Erſparung die Bleiplatten.

Jedermann kennt die Anwendung des Asphalts zur Herſtellung von Fußwegen.

Eine neue Anwendung davon wird zur Bereitung von Waſſer- und ſelbſt Gasleitungsröhren von größtem Durchmeſſer gemacht, indem man ziemlich dünne Röhren von Eiſenblech oder

Glas außen mit einer 3 bis 4 Centimeter dicken Schichte Erdharzkittes bedeckt.

Dieſe wohlfeilen und leicht zu legenden Röhren ſcheinen ein ſehr vortheilhaftes Reſultat zu geben. Hr. Chameroi, welcher ſolche gußeiſerne, mit Asphalt überzogene Röhren erdacht und in Paris angewendet hat, konnte bisher noch keinen weſentlichen Fehler daran beobachten. Die neulich von Hutter vorgeſchlagenen und in den Glashütten zu Rive und Gier fabricirten und mit Asphalt überzogenen Glasröhren verſprechen den beſten Erfolg.

Endlich iſt es begreiflich, daß der Erdharzkitt noch zu einer Menge ähnlicher Zwecke angewendet werden kann.

Der Theer kann unmittelbar uud ohne in Erdharzkitt umgewandelt zu werden, mehrfache ziemlich wichtige Anwendung finden. Man fängt an, damit Thonpflaſter, Ziegelſteine und andere Baumaterialien zu ſchwängern, welchen verſchiedenen Gegenſtänden er ſeine eigenen Eigenſchaften mittheilt. Man braucht zu dieſem Zwecke nur den Theer auf 150 Grade zu erhitzen und die Thonſteine oder andere Materialien von ſchwachem Zuſammenhang zwei bis drei Stunden lang einzutauchen.

Ziegelſteine von ſehr ſchlechter Qualität werden für verſchiedene Zwecke ausgezeichnet, nachdem man ſie auf ſolche Weiſe mit Theer geſchwängert hat.

Endlich kann der Theer auch noch ſehr gut als Brennmaterial benützt werden, und man verwendet ihn zu dieſem Zweck in mehreren Gasfabriken. Die Erfahrung hat bewieſen, daß 120 Kilogrammen Theer beim Erhitzen der Deſtillationsretorten 4 Hektoliter oder etwas mehr als 200 Kilogrammen Coaks erſetzen können.

Nach dieſem iſt es klar, daß der Theer immer mit Vortheil angewendet werden kann, ſo lange als ſein Preis den gegenwärtigen, nämlich 5, 6 und ſelbſt 8 Franken nicht überſteigt.

4042. Das Erdharz, welches auf der Erde ſo verbreitet iſt und deſſen Anwendung täglich eine größere Ausdehnung gewinnt, iſt indeſſen vom chemiſchen Geſichtspunkt aus noch wenig ſtudirt worden. Die Unterſuchungen von Bouſſingault und Ebelmen haben über ſeine Zuſammenſetzung einiges Licht verbreitet und werden die Verwirrung aufheben, in welche die

Mineralogen, welche eine Eintheilung der verſchiedenen Arten verſucht haben, gerathen ſind.

Der Bergtheer, bitume glutineux, bietet in Beziehung auf Conſistenz je nach dem Fundorte eine große Verſchiedenheit dar. Jener von Lobſann und Seyſſel iſt bei gewöhnlicher Temperatur zähe und wird in der Kälte feſt. Dieſes theerartige Erdharz iſt zum Theeren geeignet, aber ſeine beſondere Anwendung findet es bei der Fabrikation des Erdharzkittes. Die Lager von Payta, Magdalena und der Inſel Trinidad liefern Erdharz, welches zu derſelben Varietät gezählt werden kann.

In Europa kennt man kein mächtiges Asphaltlager. Der Asphalt, den man in den Sammlungen ſieht, kommt aus dem todten Meer oder Asphaltſee.

Eine der reichſten Asphaltgruben iſt jene von Coxitambo bei Cuenca in Peru.

Die Bergnaphtha und das tropfbarflüſſige Steinöl kommen in reichlicher Menge in den ſandigen Gegenden Aſiens vor, welche wahrſcheinlich einer neuen Formation angehören.

Wir vereinigen, wie man ſieht, unter dem Namen Erdharz oder Bitumen die zähen Produkte, unter dem Namen Asphalt die dickflüſſigen und unter dem Namen Steinöl die eigentlichen flüchtigen Oele.

Das Erdharz von Bechelbrunn, welches von Bouſſingault unterſucht worden iſt, iſt zähe, ſehr dunkelbraun; nach ſeinem Gebrauch iſt es mineraliſches Fett, Steinöl, Straßburger Schmiere genannt worden. Dieſe Subſtanz wird wirklich mit Vortheil ſtatt der Fette organiſchen Urſprungs gebraucht, um die Reibung an den Maſchinen zu ſchwächen; auch wird ſie mit Erfolg zum Einſchmieren der Wagenachſen angewendet.

Alkohol von 40° löst dieſes Erdharz in der Wärme theilweiſe mit gelber Farbe auf und hinterläßt einen conſistenteren Rückſtand. Von Aether wird das Bitumen ſehr leicht aufgelöst.

4043. Wird das Erdharz von Bechelbrunn bei einer Temperatur von 100° in einer Retorte der Deſtillation unterworfen, ſo gibt es kein Produkt; es enthält alſo keine Naphtha.

Erhöht man mittelſt eines Oelbades die Temperatur bis auf 230°, ſo geht eine ölige Flüſſigkeit, aber in geringer Menge und ſehr langſam über.

Dieſe ölige flüchtige Subſtanz ſtellt das flüſſige Princip des theerartigen Erdharzes dar, und da ſie den weſentlichen Theil des Steinöles bildet, ſo hat ihr Bouſſingault den Namen Petrolen, Petrolène, gegeben. Um dieſes darzuſtellen, deſtillirt man das Erdharz von Bechelbrunn mit Waſſer; das erhaltene Petrolen iſt dünnflüſſig, aber von einigen Spuren bei der Deſtillation mit übergeriſſenen Erdharzes braun gefärbt. Man rectificirt dieſes Oel, nachdem man es über Chlorcalcium entwäſſert hat.

Das Petrolen iſt blaßgelb; es hat einen wenig deutlichen Geſchmack; ſein Geruch iſt dem des Erdharzes ähnlich. Bei einer Temperatur von 21° beträgt ſein ſpecifiſches Gewicht 0,891. Bei 12° unter Null wird es nicht dickflüſſiger. Auf Papier bringt es wie die ätheriſchen Oele einen Fleck hervor; es verbrennt unter Verbreitung eines dicken Rauches. Das Petrolen kocht bei 280°, Alkohol löst es in geringer Menge auf; viel löslicher iſt es in Aether. Dieſe Verbindung beſteht nach Bouſſingault aus:

Kohlenſtoff	88
Waſſerſtoff	12
	100.

Das ſpecifiſche Gewicht ihres Dampfes iſt = 9,415 gefunden worden; das Petrolen iſt alſo mit dem Terpenthin- und Citronenöl iſomer. Nach dieſem ſpec. Gewicht des Dampfes kann man als ſein Aequivalent $C_{80}\ H_{64}$ annehmen, welches gibt:

C_{80}	3060,8	88,5
H_{64}	400,0	11,5
	3460,8	100,0.

Das Erdharz von Bechelbrunn wird nach der Behandlung mit Alkohol ſehr conſistent; der Alkohol nimmt das Petrolen auf, welches man durch Deſtillation der alkoholiſchen Tinctur leicht erhalten kann. Allein es iſt unmöglich, durch Einwirkung des Alkohols dem Erdharz alles Petrolen zu entziehen; in dem Maße, als das Erdharz ſeine flüſſige Beſchaffenheit verliert, wird die auflöſende Wirkung des Alkohols vermindert. Die Deſtillation des Erdharzes bei einer conſtanten und hinreichend hohen Temperatur gibt kein befriedigenderes Reſultat. Das

beſte Mittel, welches man anwenden kann, um das Erdharz von ſeinem flüchtigen Princip zu befreien, beſteht darin, es im Oelbade einer Temperatur von ungefähr 250° ſo lange auszuſetzen, bis es nicht mehr am Gewicht abnimmt.

Der feſte Beſtandtheil des Erdharzes, welcher durch dieſe Methode erhalten wird, iſt ſchwarz, ſehr glänzend, ſchwerer als Waſſer und beſitzt einen muſcheligen Bruch. Bei 300° wird er weich und elaſtiſch; er zerſetzt ſich vor dem Schmelzen, brennt nach Art der Harze und hinterläßt ſehr reichlich Koaks. Wird der fixe Beſtandtheil aus einem zuvor mit Aether gereinigten Erdharz dargeſtellt, ſo hinterläßt er nach dem Verbrennen keinen Rückſtand. Da dieſer Körper alle Eigenſchaften des Asphalts beſitzt und auch den weſentlichen Beſtandtheil dieſes Minerals bildet, ſo nennt ihn Bouſſingault Asphalten, Asphaltène. Dieſe Verbindung gibt bei der Analyſe:

Kohlenſtoff	75,0
Waſſerſtoff	9,9
Sauerſtoff	15,1
	100,0.

Aus dieſen Zahlen läßt ſich die Formel $C_{80}\ H_{64}\ O_6$ berechnen, wornach das Asphalten das Reſultat der Oxydation des Petrolens zu ſeyn ſcheint.

4044. Ich will nun das Reſultat einiger von Bouſſingault mitgetheilten Analyſen von Erdharzen anführen.

Zähes Erdharz von Bechelbrunn (Niederrhein). Bei vorſichtiger Deſtillation dieſes Erdharzes bei 230° im Oelbade erhält man ein gelbes Oel, welches alle Eigenſchaften des Petrolens beſitzt und enthält:

Kohlenſtoff	88,3
Waſſerſtoff	12,5.

Jungfernerdharz von Bechelbrunn. Dieſes Erdharz ſchwimmt auf der Oberfläche einer Wieſe in der Nähe der Fabrik; es iſt braun, hat einen aromatiſchen Geruch und eine viel geringere Conſistenz als das durch Behandlung des bituminöſen Sandes erhaltene; das analyſirte Erdharz war ſehr rein; nach dem Verbrennen hinterließ es keinen Rückſtand. Die Analyſe gab:

Kohlenſtoff	88,3
Waſſerſtoff	11,1
Stickſtoff	1,1.

Flüſſiges Erdharz, Erdöl aus der Gegend von Hatten (Niederrhein). Dieſes Oel ſcheint kein mächtiges Erdharzlager zu bilden; es wird aus der Tertiärformation durch Abteufen zu Tage gefördert. Das Erdöl von Hatten iſt dünnflüſſig, ziemlich dunkelbraun und beſitzt einen angenehmen, dem des Petrolens ähnlichen Geruch Es brennt ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen. Die Analyſe gibt:

Kohlenſtoff	88,7
Waſſerſtoff	12,6
Stickſtoff	0,4.

Feſter Asphalt von Coritambo bei Cuenca in Peru. Derſelbe enthält nach Bouſſingault:

Kohlenſtoff	88,7
Waſſerſtoff	9,7
Sauerſtoff und Stickſtoff .	1,6.

Erdharz von Bastennes. Daſſelbe wird in Paris im Verhältniß von 8 zu 10 zum Erdharz von Seyſſel geſetzt. Dieſes Mineral iſt dem bituminöſen Sandſtein von Seyſſel ſehr ähnlich, aber viel reichhaltiger; es iſt dicht, matt ſchwarzbraun, gleichartig im Anſehen, aber in der Wirklichkeit ſehr ſandig. Es iſt feſt, allein doch merklich weich und kann unmöglich gepulvert werden. Digerirt man es in kochendem Waſſer, ſo ſcheidet ſich die darin enthaltene bituminöſe Subſtanz allmählig aus.

Aether und Terpenthinöl löſen aus dieſem Mineral das Bitumen beinahe vollſtändig auf, Alkohol aber greift es in der Kälte nicht an uud löst auch bei der Kochhitze nur eine ſehr geringe Menge davon auf. Die durch Deſtillation gemachte Analyſe gibt:

Oelige Stoffe . . .	20,0	Bitumen . .	23,7
Kohle	3,7		
Feiner Quarzſand mit Thon gemengt . .			76,3.

Erdharz von Cuba. Es wird gegenwärtig in Europa unter dem Namen mexikaniſches Asphalt oder Asphalt von Chapopot ein feſtes Erdharz eingeführt, welches aber in der Wirk-

lichkeit aus der Gegend von Havana auf der Inſel Cuba kommt, wo es in reichlicher Menge vorhanden iſt.

Es iſt feſt, ſehr brüchig, hat einen breiten muſcheligen ſehr ſchön ſchwarzen Bruch, während ſein Pulver einen Stich ins Braune hat, und verbreitet einen ſehr ſtarken, aber nicht unangenehmen Geruch. Hie und da nimmt man darin Quarzkörner und Holz- oder Strohſtückchen wahr. Sein ſpecifiſches Gewicht iſt von dem des Waſſers wenig verſchieden, einige Stücke ſchwimmen auf dieſer Flüſſigkeit und andere fallen darin zu Boden.

Bei ſehr wenig erhöhter Temperatur wird es weich und ſchmilzt im kochenden Waſſer zu einer dicken, auf der Oberfläche in Form einer Haut ſchwimmenden Flüſſigkeit. Durch Säuren und Alkalien wird es durchaus nicht angegriffen. Alkohol löst eine ſehr geringe Menge davon auf und wird hierauf bei Zuſatz von Waſſer milchig. Aether und Terpenthinöl entziehen ihm die Hälfte ſeines Gewichtes und hinterlaſſen als Rückſtand eine ſchwarze körnige Subſtanz, welche noch, aber nicht mehr bei 100° ſchmelzbar iſt. Die ätheriſche Flüſſigkeit iſt dunkelroth und hinterläßt beim Verdampfen eine ebenſo gefärbte, durchſichtige und weiche bituminöſe Subſtanz.

Beim Glühen in einem verſchloſſenen Gefäße zerſetzt es ſich, bläht ſich dabei auf und hinterläßt 0,10 ſehr glänzender und außerordentlich leichter Koaks. Die entweichenden Oele ſind braun und zähe.

Erdharz von **Pont de Château** (Auvergne). Dieſes Erdharz, welches ſehr reichhaltig und deſſen Lager nicht genau gekannt iſt, hat **Ebelmen** unterſucht. Es iſt bei gewöhnlicher Temperatur feſt, wird aber ſchon in der Hand weich und ſchmilzt bei ſehr wenig erhöhter Temperatur vollſtändig. Sein Bruch iſt muſchelig und ſchön ſchwarz. Es kann gröblich, aber unmöglich fein gepulvert werden, und ſein Pulver, welches braunſchwarz iſt, ballt ſich freiwillig zuſammen. Sein ſpecifiſches Gewicht iſt 1,068 bei einer Temperatur von 12°. Es löst ſich theilweiſe in Aether und beinahe vollſtändig in Terpenthinöl auf. Wird es in helles Feuer geworfen, ſo brennt es unter Kniſtern und Funkenſprühen nach allen Seiten. Beim

vorſichtigen Erhitzen in einer Röhre bei 110° bis 120° bläht es ſich ſtark auf und entwickelt Waſſer, welches den Geruch des Erdharzes ſelbſt, obwohl im geringen Grade beibehält. Beim raſchen Erhitzen verurſacht dieſe Waſſerentwicklung ein Verkniſtern. Dieſes Erdharz enthält:

	roh:		gereiniget:
Kohlenſtoff	76,13		77,5
Waſſerſtoff	9,41		9,6
Sauerſtoff und Stickſtoff	12,66	Stickſtoff .	12,4
Aſche	1,80	Sauerſtoff	0,5
	100,00		100,0.

Erdharz von den Abruzzen. Dieſes Erdharz kommt aus der Gegend von Neapel. Es iſt feſt, leicht zerbrechlich und hat einen muſcheligen glänzenden Bruch wie Pechkohle. Sein Pulver iſt braun, beinahe ſchwarz. Es beſitzt einen dem des Erdharzes von Pont de Château ziemlich ähnlichen aber viel ſchwächeren Geruch. Von Aether wird es kaum angegriffen, aber in Terpenthinöl löst es ſich zum großen Theil. Sein ſpecifiſches Gewicht beträgt 1,175 bei 13°. Bei 100° beginnt es ſich zu erweichen, bei 140° ſchmilzt es vollſtändig ohne Waſſer zu verlieren. Nach Ebelmen enthält dieſes Erdharz:

	roh:	gereiniget:
Kohlenſtoff.	77,64	81,8
Waſſerſtoff.	7,86	8,3
Stickſtoff	1,02	1,0
Sauerſtoff	8,35	8,8
Aſche	5,13	0,0
	100,00	100,0.

Erdharz von Monaſtier (Haute-Loire). In den letzten Jahren hat man bei Monaſtier, im Departement Haute-Loire, drei Lager von Erdharz entdeckt, welches ſich in kochendem Waſſer nicht erweicht und woraus durch langes Kochen mit Waſſer nicht die geringſte Spur Bitumen ausgeſchieden wird.

Es brennt mit lebhafter Flamme ohne weder weich zu werden, noch ſich zuſammen zu ballen, und hinterläßt einen kaffeebraunen Sand.

Aether und Terpenthinöl greifen es ſchnell aber unvollſtändig an und färben ſich dabei dunkelbraunroth. Gewöhnlicher Alkohol löst davon etwas mehr auf als Aether und Terpenthinöl.

Bei der Deſtillation entweichen daraus Oele und viel Waſſer. Die Analyſe dieſes Erdharzes giebt:

Bituminöſes Oel	7,00
Kohle	3,50
Waſſer	4,50
Gaſe und Dämpfe	4,00
Quarz und Glimmer . . .	60,00
Eiſenhaltiger Thon . . .	21,00
	100,00.

Bituminöſer Schiefer, Schiste bitumineux. Schieferöl, huile de schiste. Schiefergas, gaz de schiste.

4045. Wir haben die Aufmerkſamkeit auf den bituminöſen Schiefer ſchon bei Gelegenheit der Bereitung entfärbender Kohle gelenkt, welche Hr. Bergounhioux aus dem Schiefer von Menat dargeſtellt hat. Seitdem hat dieſer Schiefer durch Selligues Bemühungen neue Anwendungen gefunden, und man wird ſich von ſeinen Eigenſchaften aus der Analyſe des Schiefers von Vouvant in der Vendee eine richtige Vorſtellung machen können.

Dieſer Schiefer kann leicht angezündet werden und brennt mit langer, rußender Flamme. Beim Glühen verliert er ſeine Form nicht und gibt eine Art ſehr poröſer Koaks, welche den Syrup, indeſſen viel weniger ſtark als Knochenkohle entfärbt.

Bei der Deſtillation gibt er zuerſt hygroskopiſches Waſſer ab, hierauf Oele, die anfangs beinahe farblos und dünnflüſſig ſind, hierauf aber immer mehr und mehr zähe und gefärbt übergehen. Zu gleicher Zeit entwickeln ſich Waſſer und brennbare Gaſe.

Die Analyſe dieſes Schiefers gibt:

Aſche	61,6
Kohle	7,7
Ueber der dunklen Rothglühhitze	
flüchtige Stoffe	3,2
Oel	14,5
Waſſer	3,2
Gaſe, aus der Differenz berechnet	9,8
	100,0.

Das rohe Oel iſt braun bei durchgehendem und olivengrün bei auffallendem Lichte. Es geſteht unter 10°; bei 0° nimmt es butterartige Conſistenz an. Beim Geſtehen kryſtalliſiren daraus eine Menge von Paraffin-Blättchen. Dieſes Oel hat einen ſtarken empyreumatiſchen Geruch und brennt mit ſtark rußender Flamme. Sein ſpecifiſches Gewicht iſt 0,870. Es beſitzt alle Eigenſchaften des Oeles, welches man im Großen aus dem bituminöſen Schiefer aus der Gegend von Autun gewinnt.

Wird das rohe Oel der Deſtillation unterworfen, ſo gibt es bei ſehr verſchiedenen Temperaturen kochende Produkte; man kann daraus, wenn man das Deſtillat von verſchiedenen Temperaturen beſonders auffängt, eine beinahe zahlloſe Menge von Oelen erhalten, ohne daß darunter ein einziges Produkt ſich befände, welches bei der Deſtillation bei einem beſtimmten Wärmegrad ganz übergehen würde; außerdem trifft man unter den auf ſolche Weiſe erhaltenen einzelnen Produkten keines, welches in Beziehung auf Quantität die anderen übertreffen würde und worin man die Gegenwart eines Oeles von beſtimmter Natur und ausgeprägten Eigenſchaften vermuthen könnte. Dennoch kann man durch zwei oder drei allmählige Deſtillationen zwei Gruppen von Produkten iſoliren:

1° flüchtige oder ätheriſche Oele;

2° fixe Oele.

Die erſteren ſind blaßgelb und beſitzen einen ſehr ſtarken und reitzenden Geruch; werden ſie auf die Hand gegoſſen, ſo verwandeln ſie ſich ſchnell in Dampf und verurſachen dabei ein merkliches Gefühl von Kälte. Die flüchtigſten beginnen zwiſchen 40° und 50° zu kochen; man erhält ſie nach mehreren Deſtillationen farblos; die minder flüchtigen kochen ungefähr

bei 200°. Die Trennung dieſer flüchtigen Oele von den fixen findet ſtatt bei 210° bis 230°.

Die ungefähr bei 60° kochenden flüchtigen Oele haben eine Spannkraft des Dampfes von 200 Millimetern; die fixen Oele, welche zwiſchen 258° und 260° kochen, beſitzen nur mehr eine Tenſion des Dampfes von zwei Millimetern.

Unter den fixen Oelen ſind alle jene begriffen, deren Kochpunkt über 220° liegt. Bis gegen 250° ſind ſie ſchön olivengrün; darüber werden ſie braun. Sie haben nur einen ſchwachen empyreumatiſchen Geruch und ſind fett anzufühlen. Bis 360° bis 400° geſtehen die erhaltenen fixen Oele nicht bei gewöhnlicher Temperatur, aber über dieſem Punkt erſtarren ſie beim Erkalten zu einer Maſſe, welche Eigenſchaft ſie dem Paraffin verdanken, das in großen Blättern in der Maſſe kryſtalliſirt und welches man durch bloße Filtration zum Theil abſcheiden kann. Die ganze Menge des Paraffins beträgt höchſtens 2 bis 3 Procent vom Gewicht des rohen Oeles.

Am Ende der Operation, wenn die Deſtillation nicht bis zur Trockne getrieben worden iſt, bleibt ein ſchwarzer zäher Theer; im entgegengeſetzten Fall zerſetzt ſich der Theer und gibt Waſſer, Oele und zuletzt eine braune ſehr zähe Subſtanz, die ſich in lange Fäden ziehen läßt; in der Retorte bleiben ſehr aufgeblähte Koaks. Man erhält ungefähr 40 Procent flüchtiges und 50 Procent fixes Oel. Dieſe verſchiedenen Deſtillationsprodukte werden in der Folge ohne Zweifel der Gegenſtand wichtiger Anwendungen, von welchen man den Gebrauch der fixen Oele zur directen Beleuchtung anführen muß. Die fixen Oele, welche man aus dem Schiefer von Faymoreau nach drei allmähligen Deſtillationen des rohen Oeles erhält, können allein in der Carcel'ſchen Lampe angewendet werden und brennen ohne Geruch und ohne Rauch mit glänzendem Lichte, welches einer Gasflamme ähnlich iſt.

4046. Herrn Selligue verdankt man Alles, was auf die Anwendung des bituminöſen Schiefers, der bisher beinahe zu Nichts diente, Bezug hat. Derſelbe deſtillirt zuerſt dieſen Schiefer, um die mehr oder minder flüſſigen Produkte daraus zu gewinnen, die er zur Bereitung eines beſonderen Leuchtgaſes und zu anderem beſchränkterem Gebrauche benützt. Dieſe neue

Induſtrie wird uns erhalten bleiben und noch größere Ausdehnung gewinnen, denn die durch Deſtillation des Schiefers gewonnenen flüſſigen Produkte können zu einer Menge von der Gasbeleuchtung unabhängiger Zwecke dienen. Man wird ſie zu einer ſolchen directen Beleuchtung nehmen, wozu man gegenwärtig ein Gemiſch von Alkohol und Terpenthinöl gebraucht. Auſſerdem werden immer neue induſtrielle Bedürfniſſe dieſen Produkten einſt einen hinlänglich großen Abgang verſchaffen, damit ihre Produktion im Großen fortwähre.

Die von Selligue geſchaffene Induſtrie veranlaßt gegenwärtig zwei verſchiedene Operationen:

1° Die Deſtillation des Schiefers, welche Operation zur Vermeidung der Transportkoſten unnützer Produkte am Fundorte des Schiefers ſelbſt vorgenommen wird.

2° Die Bereitung eines beſonderen Gaſes, welches wie jenes aus Steinkohlen zur Beleuchtung dient; zu dieſem Gaſe verwendet man jetzt einen großen Theil des durch Deſtillation des bituminöſen Schiefers erhaltenen Oeles.

4047. Deſtillation des bituminöſen Schiefers. Die Deſtillation des Schiefers wird in gußeiſernen, cylinderförmigen und ſenkrecht aufgeſtellten Retorten vorgenommen. Jeder Ofen enthält ſechs Cylinder von einem Kubikmeter Inhalt, und iſt ſo conſtruirt, daß der Schiefer am oberen Theil der Cylinder mittelſt Karren zugebracht und am Ende der Operation durch einen eiſernen Wagen, der ihn beim Austritt am unteren Theil der Retorten aufnimmt, weggeführt werden kann. Uebrigens enthalten die Kupfertafeln und die darauf bezüglichen Erklärungen alle nöthigen Details über dieſe Deſtillationsapparate. Man wird ſehen, daß das Erhitzen dieſer Retorten einige Eigenthümlichkeiten darbietet, wodurch das Brennmaterial am beſten benützt werden kann. So iſt der Ofen ſo eingerichtet, daß die Flamme zurückſchlägt, und in jedem Ofen hat man zwei Syſteme vereiniget, jedes mit drei Retorten, welche von verſchiedenen Herden aus erhitzt werden und ſo aufgeſtellt ſind, daß die Verbrennungsprodukte ſich in dem Moment vereinigen, wo ſie einen Theil ihrer hohen Temperatur verloren haben. Bei dieſem Moment nur richten ſie ſich von unten nach oben, und begeben

ſich in den Kamin, nachdem ſie die zweite Hälfte von ſechs Retorten beſtrichen haben.

Die Deſtillationsprodukte entweichen am oberen Theil der Retorten und verdichten ſich in einem Kühlrohr. Die Retorten werden, wie wir geſagt haben, am oberen Theil gefüllt und am unteren Theil vom Rückſtand entleert.

Wenn die Deſtillation bis auf ein Viertel gebracht iſt, leitet man die nicht condenſirbaren Gaſe unter den Roſt der Herde und bezweckt ſo eine beträchtliche Erſparniß an Brennmaterial. Man wird dieß aus der Thatſache beurtheilen können, daß dieſe Menge des Gaſes bei jeder in ſechs Retorten vorgenommenen Operationen 290,000 Liter beträgt. Die auf die angegebene Weiſe erhaltenen bituminöſen Produkte können unmittelbar und beinahe ganz zur Gasbereitung verwendet werden. Jeder Kubikmeter Schiefer wiegt 600 bis 650 Kilogrammen und kann 40 Kilogrammen Bitumen geben. Da man alſo bei jeder Operation in jeder Retorte einen Kubikmeter Schiefer deſtilliren kann, ſo folgt daraus, daß ein Ofen mit ſechs Cylindern 240 Kilogrammen Bitumen bei einer Operation zu geben im Stande iſt.

Wenn man die verſchiedenen Subſtanzen, welche das Produkt einer Operation bilden, trennt, ſo gewinnt man aus 1,000 Kilogr. rohen Bitumens:

a. 365 Kilogrammen ſehr leichtes flüſſiges Bitumen von einem ſpecifiſchen Gewicht, welches zwiſchen 0,760 und 0,810 wechſelt. Dieſes bituminöſe Oel löst Theer, Harze, ꝛc. auf; es iſt alſo zahlreicher Anwendungen fähig. Außerdem kann man es zur Gasfabrikation verwenden, und in dieſem Falle liefert 1 Kilogr. 700 Liter Gas mehr als das rohe Oel.

b. 258 Kilogrammen eines mineraliſchen Oeles, welches zur Lampenbeleuchtung tauglich iſt.

c. 141 Kilogrammen einer fetten Subſtanz, welche wieder in drei Stoffe zerfällt, nämlich:

Paraffin	12 Procent.
Paraffinhaltiges Oel .	ungefähr 60 Procent.
Fett	25 bis 28 Procent.

Das Oel ſcheint dieſelbe Wirkung zu haben als Ochſen-

klauenfett. Das Fett kann mit Vortheil zum Einſchmieren der Maſchinen verwendet werden.

d. Endlich 173 Kilogrammen Theer oder Schiffspech.

Dieſe verſchiedenen Subſtanzen werden durch mehr oder weniger complicirte Methoden, deren Beſchreibung zu lang wäre und welche ohne Zweifel durch längere Praxis verbeſſert werden können, von einander getrennt.

Aus dem Geſagten erſieht man alſo, daß die verſchiedenen Produkte, die man aus dem bituminöſen Schiefer gewinnen kann, zu folgenden Anwendungen benützt werden können.

1° Zur Gasbereitung.

2° Zur Auflöſung gewiſſer in Waſſer unauflöslicher Subſtanzen, wie Theer, Harze, Gummiharze, ꝛc.; es iſt wahrſcheinlich, daß man das leichte bituminöſe Oel zur Bereitung gewiſſer Firniſſe als Auflöſungsmittel anwenden könnte.

3° Zur directen Beleuchtung mittelſt Lampen, ꝛc.

4° Zum Einſchmieren der Maſchinen.

Endlich können der Theer und das Schiffspech auf die bekannte Weiſe gebraucht werden.

4048. Schiefergas. Hr. Selligue verwendet die größte Menge des bei der Deſtillation des Schiefers erhaltenen flüſſigen Bitumens zur Bereitung eines beſonderen Gaſes, zu deſſen Darſtellung gleichfalls die öligen Samen, Harze, Erdharze, mit einem Worte die flüchtigen oder nicht flüchtigen Kohlenwaſſerſtoffe dienen könnten.

Anſtatt das Schieferöl allein zur Bereitung ſeines Gaſes zu gebrauchen, hat Hr. Selligue den Gedanken gehabt, dazu auch allen Kohlenſtoff, den es während ſeiner Umwandlung abgeben würde, zu benützen. Zu dieſem Zwecke zerſetzt er bei hoher Temperatur mittelſt Kohle das Waſſer, und bringt die Produkte dieſer Zerſetzung bei Kirſchrothglühhitze mit dem Schieferöl in Berührung. Dieſes Verfahren bietet zwei Vortheile dar; die Apparate werden nämlich durch Abſatz von Kohle nicht verſtopft, und dann erhält man aus einer gegebenen Menge Oeles viel mehr Gas, als wenn man jenes allein anwenden würde.

Dieſe Operation wird übrigens auf folgende Weiſe vorgenommen: Jeder Gaserzeugungsapparat beſteht aus drei Cylindern oder Retorten, die von einander abhängen und mit ein-

ander entweder am oberen oder am unteren Theil in Verbindung ſtehen.

Um an Brennmaterial zu ſparen, legt Hr. Selligue in jeden Ofen zwei Reihen Retorten, die von verſchiedenen Herden aus erhitzt werden.

Die drei Cylinder werden beſtändig bei Kirſchrothglühhitze erhalten.

Zwei von dieſen Cylindern werden mit Kohle angefüllt und ſind zur Waſſerzerſetzung beſtimmt; dieſes gelangt als Dampf in die erſte Retorte; bei Berührung mit der Kohle entſtehen Kohlenſäure, Kohlenoxyd und Waſſerſtoff, und etwas Waſſer entgeht der Zerſetzung. Der zweite, in der Mitte der Reihe befindliche Cylinder iſt derjenige, deſſen Temperatur am höchſten und gleichartigſten iſt; er dient zur Beendigung der Waſſerzerſetzung und beſonders zur Umwandlung der Kohlenſäure in Kohlenoxyd.

Der Waſſerſtoff und das Kohlenoxyd gelangen bei hoher Temperatur in den dritten Cylinder, in welchen man auch Schieferöl oder jede andere analoge Subſtanz in einem beſtändigen dünnen Strahl und in einer Menge von 4 bis 5 Liter auf eine Stunde treten läßt, um während dieſer Zeit 8,750 bis 10,500 Liter Gas zu erzeugen. Dieſes Schieferöl verwandelt ſich ſogleich in Dampf und kommt bei Gegenwart von Waſſerſtoff- und Kohlenoxydgas und bei Rothglühhitze mit den Wänden des Cylinders und den Kettengliedern in Berührung.

Durch dieſe verſchiedenen Umſtände wird das Oel zerſetzt, und man erhält als Endreſultat Kohlenwaſſerſtoffe und Kohlenoxyd.

Eine bemerkungswerthe Sache iſt, daß dieſes Schieferöl, welches allein eine große Menge von Kohle abſetzen würde, nach Selligues Verfahren keine abſcheidet. Erſt mit der Zeit bildet ſich an den Ketten eine geringe Schichte außerordentlich harter Kohle.

Das erzeugte Gas tritt am unteren Theil der letzten Retorte aus, begibt ſich in die Vorlage, kühlt ſich dann in einem Condenſator, worin das nicht zerſetzte Oel und Waſſer zurückbleiben, ab und gelangt hierauf in den Gaſometer, ohne daß eine Reinigung desſelben nöthig wäre.

33 *

Ein großer Ofen, wie der von uns beſchriebene iſt, enthält zwei Apparate, nämlich 6 Retorten; der ganze Raum dieſer ſechs Cylinder beträgt ſechs Kubikmeter. Es können in 24 Stunden 2,450,000 bis 2,800,000 Liter, alſo auf 1 Liter Retortenraum ungefähr 400 bis 500 Liter Gas erzeugt werden.

Um dieſe 2,450,000 bis 2,800,000 Liter zu erzeugen, wendet man an:

Brennmaterial . . . . 16 Hektoliter Steinkohlen;
Kohle zur Zerſetzung des Waſſers 400 Kilogr.
Oelige Stoffe . . . . . . 1231 Kilogr.

Wir wollen hier nichts von den Koſten des Selligue'ſchen Gaſes und von dem mehr oder minder großen Gewinn, welchen es im Vergleich mit dem Steinkohlengas darbietet, ſagen, weil man über ſolche Data nur durch eine lange Erfahrung urtheilen kann. Indeſſen kommt das Steinkohlengas ſo wohlfeil zu ſtehen, die als Rückſtand erhaltenen Koaks haben in Zukunft einen ſo ſicheren Ausweg, daß wir nicht denken, daß es möglich ſey, ein wohlfeileres Leuchtgas zu bereiten.

Dieß hindert übrigens nicht daran, daß unter beſonderen Umſtänden das Selligue'ſche Gas große Vortheile darbieten könne. Es iſt von jenen ſtinkenden Gaſen frei, welche das ſchlecht gereinigte Steinkohlengas ſo widerlich machen; anderſeits aber enthält es Kohlenoxyd, welches Gas durch die neueren Verſuche von Leblanc als ſehr tödtlich erkannt worden iſt. Die Fabrikationsweiſe erklärt die Gegenwart dieſes Gaſes vollkommen.

Elaſtiſches Erdharz. Bitume élastique. Elaterit.

4049. Johnſton hat drei Varietäten elaſtiſchen Erdpeches von Derbyshire unterſucht. Die erſtere iſt weich, elaſtiſch, beim Druck mit den Fingern klebrig, einem gelinden Druck nachgebend, von brauner Farbe und beſonderem Geruche. Bei 100° verliert es an Gewicht, indem daraus eine flüchtige Subſtanz entweicht. Die Analyſe dieſer bituminöſen Subſtanz gibt:

Kohlenſtoff	85,5
Waſſerſtoff	13,3
	98,8.

Die zweite Varietät gleicht ganz dem Kautſchuck. Beim Kochen mit Waſſer nimmt ſie eine blaſſere Farbe an, bräunt ſich aber wieder beim Trocknen. Während des Kochens ſcheidet ſich davon ein flüchtigerer Theil ab und ſchwimmt auf der Oberfläche des Waſſers; dieſe Subſtanz erhält nach dem Erkalten ein weißes oder ſchwach bräunliches Anſehen.

Dieſe zweite Varietät Erdharzes verliert beim wiederholten Behandeln mit kochendem Alkohol und Aether 18 Procent vom Gewicht, und der Rückſtand beſteht aus:

Kohlenſtoff	83,7
Waſſerſtoff	12,5
	96,2.

Die dritte Varietät iſt ſehr zerbrechlich, hat einen glänzenden muſcheligen Bruch und enthält:

Kohlenſtoff	86,2
Waſſerſtoff	12,4
	98,6.

Dieſe verſchiedenen Analyſen beweiſen, daß das elaſtiſche Erdharz in Beziehung auf die Zuſammenſetzung ſich ſehr dem Hatchettin und Ozokerit nähert.

Scheererit.

4050. Dieſe Subſtanz iſt in einer tertiären Schichte foſſiler Kohle und ausſchließlich in Fichtenſtämmen, die man darin in großer Menge antrifft, enthalten. Sie erſcheint als eine graulichweiße, fettartig glänzende, blätterige und ſehr weiche Efflorescenz. Sie ſchmilzt bei 114° zu einer ölartigen Flüſſigkeit und verbreitet dabei weiße Dämpfe, die ſich an kalten Körpern wollartig anlegen. Bei 200° kocht ſie, wird braun und zerſetzt ſich, wobei zuerſt ein farbloſes Oel, hierauf immer mehr und mehr braun gefärbte Oele entweichen; zuletzt erhält man als Rückſtand Kohle. In Waſſer iſt ſie unauflöslich, aber auflöslich in Aether; fette Oele und Alkohol löſen ſie in der Wärme leichter auf als in der Kälte und laſſen ſie beim Erkalten in Form fettartig glänzender Blätter fallen. Von Kalilauge wird ſie nicht gelöſt; Schwefelſäure und Salpeterſäure löſen ſie in der Wärme ohne Zerſetzung auf; ſie brennt mit

rußender Flamme und verbreitet einen unangenehmen empyreumatiſchen Geruch. Nach Kraus beſteht ſie aus:

Kohlenſtoff 92,5
Waſſerſtoff 7,5
100,0.

Man erſieht aus dieſer Analyſe, daß der Scheererit ein mit dem Benzin iſomerer Kohlenwaſſerſtoff iſt. *)

---

*) Die im Braunkohlenlager bei Utznach unweit St. Gallen vorkommende kryſtalliniſche und Scheererit genannte Subſtanz iſt zuerſt von Macaire Prinſep und ſpäter von Kraus unterſucht worden (Pogg. Annal. XV, 294 u. XLIII, 141). Der erſtere gibt an, daß der Scheererit bei 44° C. flüſſig wird und bei 92° C. unverändert überdeſtillirt, wobei ſich der weiße Rauch zu durchſichtigen Tröpfchen verdichtet, welche bei der Berührung mit einem kalten Körper augenblicklich zu einer feinſtrahligen Maſſe erſtarren. Bei der Analyſe erhielt Macaire Prinſep 73 Kohlenſtoff und 24 Waſſerſtoff, was zur Formel $C_2 H_4$ führt und wonach der Scheererit mit dem Grubengas gleich zuſammengeſetzt wäre.

Vergleicht man dieſe Angaben mit den oben mitgetheilten und von Kraus gemachten Beobachtungen, ſo ſieht man, daß beide an ganz verſchiedenen Körpern gemacht worden ſind, daß mithin die von Kraus unterſuchte Subſtanz gar kein Scheererit war. Wenn wir dieſen Namen der von Macaire beſchriebenen Subſtanz laſſen, ſo muß der von Kraus beobachtete Körper anders getauft werden; man könnte ihn, wie Kraus ſchon vorgeſchlagen, Könleinit nennen, nach ſeinem Entdecker und dem um den Braunkohlenbau bei Utznach verdienten Könlein.

Auf den Umſtand, daß in einem und demſelben Lager dem Anſchein nach ſehr ähnliche, in den Eigenſchaften aber ganz verſchiedene kryſtalliniſche Stoffe vorkommen, hat beſonders Schrötter aufmerkſam gemacht in Pogg. Annal. LIX, 37. So hat derſelbe zwei in einem Braunkohlenlager bei Oberhart nächſt Gloggnitz in Oeſterreich aufgefundene kryſtalliniſche Subſtanzen näher unterſucht, wovon die eine Hartit und die andere Hartin genannt wird. Der Hartit hat ein ſpec. Gewicht von 1,046 und ſchmilzt bei 74° C. Bei gewöhnlicher Temperatur iſt er ſehr ſpröde und läßt ſich leicht zu Pulver reiben. Erſt bei einer bedeutend höheren Temperatur deſtillirt er als gelbliches Oel über, wobei nur ein ſehr kleiner Theil zerſetzt wird. In Aether iſt er reichlich, in Alkohol weniger auflöslich; aus erſterem kryſtalliſirt er in ſchönen, ſeidenglänzenden Kryſtallen. Conc. Schwefelſäure greift ihn in der Kälte gar nicht, bei 100° nur ſehr wenig an, beim ſtärkeren Erhitzen aber wird er unter Schwärzung und Entwicklung von ſchwefliger Säure zerſetzt. Der Hartit iſt ein Kohlenwaſſerſtoff, deſſen Zuſammenſetzung durch die Formel $C_{12} H_{10}$ ausgedrückt wird. Mit dem Hartit ſcheint gleich zuſammengeſetzt zu ſeyn eine von Steenstrup (Journ. f. prakt. Chem. XX, 459) unterſuchte, bei 45° ſchmelzende kryſtalliniſche Subſtanz, welche man in den Intercellulargängen der Fichtenſtämme aus den Sümpfen bei Holtegaard in Dänemark gefunden und Tekoretin genannt hat. An demſelben Orte kommt eine zweite Subſtanz, das

Ozokerit. Bergwachs.

4051. Dieſes Mineral kommt in einem Sandſtein in der Nähe von Steinkohlenlagern bei Slanik und Zietriſika in der Moldau vor. Es hat blätteriges Gefüge und muſchligen perlmutterartig glänzenden Bruch; ſeine Farbe iſt gelblich braun; ſeine Conſiſtenz etwas größer als jene des Wachſes; es beſitzt einen dem des Steinöls ähnlichen Geruch. Der Ozokerit brennt

---

Phylloretin vor, welche bei 87° ſchmilzt und deren Zuſammenſetzung durch C_{16} H_{10} ausgedrückt werden kann.

Der Hartin iſt ein ſauerſtoffhaltiger Körper, welcher beſteht aus C_{40} H_{34} O_2. Er kryſtalliſirt beim Erkalten einer heißbereiteten concentrirten Löſung in Naphta in langen nadelförmigen Kryſtallen, deren Dichtheit auf 0° reducirt, 1,115 beträgt. Zwiſchen den Fingern läßt er ſich zu Pulver zerreiben; bei 210° ſchmilzt er und fangt hierbei ſchon ſich zu zerſetzen an. Bei 260° deſtillirt unter Entwicklung von Gasarten nebſt einer geringen Menge einer ſauren Flüſſigkeit ein gelbes empyreumatiſch riechendes Oel über, welches beim Erkalten zum Theil kryſtalliniſch wird. Wird der Hartin bei Luftzutritt erhitzt, ſo brennt er mit leuchtender, ſtark ruſſender Flamme. In Alkohol, ſelbſt in kochendem, iſt er nur ſehr wenig löslich, etwas mehr davon, aber auch nur wenig, löst Aether. Das beſte Löſungsmittel dafür iſt Naphta. Von der Schwefelſäure wird er in der Kälte faſt gar nicht, beim Erwärmen aber vollſtändig zerlegt.

Aehnliche Verſchiedenheiten hat man auch an den kryſtalliniſchen Subſtanzen erkannt, welche ſich an Stämmen von Föhrenholz in einem Torflager bei Redwitz im Fichtelgebirge vorfinden und worauf zuerſt Herr Fikentſcher die Aufmerkſamkeit der Chemiker gelenkt hat.

Die eine dieſer Subſtanzen iſt von Trommsdorff (Ann. d. Pharm. XXI, 126) unterſucht worden. Ihre Zuſammenſetzung und Eigenſchaft ſtimmen ganz mit der bei Utznach vorkommenden Subſtanz überein, welche Kraus für Scheererit gehalten hat und die wir nun mit Schrötter Könleinit nennen wollen.

Die zweite derſelben hat Bromeis (Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVII, 304) unterſucht und Fichtelit genannt. Der Fichtelit ſchmilzt ſchon bei 46° C. und beſteht aus C_8 H_6.

Die dritte dieſer erdharzigen Subſtanzen, welche von Schrötter geprüft worden iſt, beſteht aus einem flüſſigen und einem feſten Theil, die mittelſt Aether von einander getrennt werden können. Der flüſſige ölartige Theil iſt mit dem Fichtelit iſomer und auch ebenſo zuſammengeſetzt wie das Deſtillationsprodukt des Könleinits. Der feſte kryſtalliniſche Theil beginnt bei 145° zu ſchmelzen und beſteht aus C_{46} H_{38} O_2. Mit dieſem Körper fällt offenbar das Xyloretin zuſammen, welches Steenstrup aus dem mittelſt Alkohol erhaltenen Extracte des Fichtenholzes aus den Sümpfen bei Holtegaard in Dänemark erhalten hat.

D. Ueberſ.

mit wenig rußender Flamme; er iſt ſehr wenig löslich in kochendem Alkohol und Aether, hingegen ſehr leicht löslich in Steinöl, Terpenthinöl und fetten Oelen. Die Alkalien haben darauf keine Einwirkung; von Salpeterſäure wird er ſchwach angegriffen; Schwefelſäure greift ihn in der Wärme unter Entwicklung ſchwefliger Säure an; die Subſtanz verkohlt ſich, und es entſteht ein in kochendem Aether lösliches Produkt, welches ſich aus der Flüſſigkeit beim Erkalten als weiße Flocken abſcheidet.

Das ſpecifiſche Gewicht des Ozokerits iſt 0,946 bei + 20°. Er ſchmilzt bei 84° und kocht gegen 300°. Die verſchiedenen Proben von Ozokerit zeigen nicht alle identiſche Eigenſchaften. Er beſteht aus:

Kohlenſtoff	86,1
Waſſerſtoff	13,9
	100,0.

weßhalb er mit dem ölbildenden Gas iſomer iſt.

Durch Alkohol können aus dem Ozokerit mehrere Subſtanzen geſchieden werden, welche dieſelbe Zuſammenſetzung wie er ſelbſt beſitzen; er ſtellt alſo ein Gemenge verſchiedener iſomeriſcher Stoffe in einem veränderlichen Verhältniß dar.

Nach Malaguti, der ſich mit der Unterſuchung dieſes Minerals beſonders beſchäftiget hat, erhält man daraus durch Deſtillation:

Elaſtiſche Flüſſigkeiten	10,34
Oelige Subſtanz	74,01
Feſte kryſtalliniſche Subſtanz .	12,55
Kohligen Rückſtand	3,10
	100,00.

Die durch Preſſen und durch mehrmalige Kryſtalliſation aus Aether gereinigte kryſtalliniſche Subſtanz beſitzt die nämliche Zuſammenſetzung wie das Paraffin nnd ſcheint ſich dieſem durch ſeine Eigenſchaften zu nähern. Die ölige Subſtanz iſt dem durch Deſtillation des bituminöſen Schiefers erhaltenen Oel ſehr ähnlich und enthält noch eine ſehr beträchtliche Menge Paraffin aufgelöst.

Der Ozokerit wird in der Moldau zur Verfertigung von

Kerzen gebraucht, die vortrefflich brennen und beim Ausblaſen angenehm riechen.

Hatchettin.

4052. Dieſes Mineral erſcheint als dünne, durchſcheinende, gelbliche, perlmutterartig glänzende Blätter von Wachsconſiſtenz; in der Kälte iſt es geruchlos, beim Erwärmen aber verbreitet es einen Fettgeruch. Sein ſpecifiſches Gewicht iſt 0,906. Es ſchmilzt bei 46° und kann beim vorſichtigen Erhitzen ohne Zerſetzung deſtillirt werden. In Berührung mit der Luft verändert es ſich nach und nach, wird undurchſichtig und auf der Oberfläche ſchwarz.

Alkohol und Aether löſen es auf, aber viel beſſer in der Wärme als in der Kälte; die heiß geſättigten Flüſſigkeiten laſſen es beim Erkalten zum großen Theil wieder in Form kryſtalliniſcher, perlmutterartig glänzender Blätter fallen. Kochende Schwefelſäure greift es an und zerſetzt es, von Salpeterſäure aber ſcheint es nicht verändert zu werden.

Das Hatchettin enthält wie das ölbildende Gas ein Atom Kohlenſtoff auf ein Atom Waſſerſtoff, denn bei der Analyſe erhält man nach Johnſton:

Kohlenſtoff	85,9
Waſſerſtoff	14,6
	100,5.

Vom Paraffin iſt es durch ſein Beſtreben zu kryſtalliſiren und durch ſein Verhalten zur Schwefelſäure verſchieden.

Middletonit.

4053. Der Middletonit iſt eine Subſtanz organiſcher Natur, die man in den Steinkohlengruben bei Middleton unweit Leeds findet. Manchmal kommt er in kleinen rundlichen Maſſen von der Größe einer Erbſe vor, am häufigſten aber erſcheint er als ſehr dünne, in den Steinkohlenſchichten unregelmäßig zerſtreut liegende Blätter.

Er iſt hart, durchſcheinend, röthlich bei durchgehendem und hellbraun bei zurückfallendem Lichte. Sein ſpecifiſches Gewicht

iſt 1,6. Er beſitzt Harzglanz und weder Geruch noch Geſchmack. Durch langes Ausſetzen an die Luft wird er ſchwarz. Bei 205° verändert er ſich nicht; in der Rothglühhitze brennt er wie Harz und hinterläßt ſehr aufgeblähte Koaks.

In Alkohol, Aether und Terpenthinöl löst er ſich in geringer Menge auf. Von Salpeterſäure wird er unter Entwicklung ſalpetrigſauren Gaſes zu einer braunen Flüſſigkeit aufgelöst, aus der ſich eine ebenſo gefärbte Subſtanz ausſcheidet. Concentrirte Schwefelſäure löst ihn gleichfalls, ſelbſt in der Kälte unter Entwicklung ſchwefliger Säure auf. Er beſteht nach Johnſton aus:

Kohlenſtoff	86,4
Waſſerſtoff	8,0
Sauerſtoff	5,6
	100,0.

XI. Kapitel.

Vom Kautſchuck und ſeinen Anwendungen.

4054. Das Kautſchuck, Caoutchouc, welches man auch mit dem Namen Federharz, Gummi elasticum bezeichnet, kommt in mehreren Gewächſen als Milchſaft von fadem Geſchmacke vor. Vorzüglich gewinnt man es aus Haevea guianensis und Jatropha elastica, welche in Südamerika wachſen. Man macht in den Stamm dieſer Bäume einen Quereinſchnitt und ſammelt den ausfließenden Milchſaft auf. Mehrere andere Gewächſe geben einen ähnlichen Saft, dahin gehören beſonders Castilleja elastica, Cecropia peltata, Hippomane biglandulosa, Ficus religiosa und indica, Artocarpus integrifolia, Urceolaria elastica. Der Milchſaft des Mohns und Lattichs ſcheint auch Kautſchuck zu enthalten.

Dieſe Subſtanz iſt in Europa erſt kaum ſeit einem Jahrhundert bekannt. La Condamin hat zuerſt dieſen Körper im Jahre 1751 in einem öffentlichen Werke beſchrieben. Macquer, Achard, Fourcroy, Fabroni, Groſſart, Howiſon, Roxburg haben hierauf von ſeinen Anwendungen und hauptſächlichen Eigenſchaften geſchrieben. Die ausgedehnteſten und neueſten Unterſuchungen über dieſen Körper verdankt man aber Faraday.

Der Saft, welcher das Kautſchuck liefert, enthält nach dieſem berühmten Chemiker:

Kautſchuck	31,70
Pflanzeneiweiß	1,90
Wachs	Spuren.
In Waſſer und Alkohol lösliche bittere ſtickſtoffhaltige Subſtanz	7,13
In Waſſer lösliche und in Alkohol unauflösliche Subſtanz	2,90
Waſſer mit etwas freier Säure	56,37
	100,00.

Nach den Verſuchen von Faraday und Ure gehört das Kautſchuck zur Klaſſe der nur aus Kohlenſtoff und Waſſerſtoff beſtehenden Verbindungen. Faraday hat es zuſammengeſetzt gefunden aus:

Kohlenſtoff	87,2
Waſſerſtoff	12,8
	100,0.

Dieſe Zahlen führen zur Formel C_8 H_7 oder vielmehr zu einem Multiplum derſelben, woraus man folgende Zuſammenſetzung berechnen kann:

C_8	300,00	87,5
H_7	43,75	12,5
	343,75	100,0.

4055. Das Kautſchuck kommt im Handel gewöhnlich in Form glatter oder mit verſchiedenen Zeichnungen tatuirter, durchgehends brauner, birnförmiger Flaſchen vor. Um dieſelben zu erhalten, formt man aus Thorn birnförmige Model, und nachdem man auf die getrocknete Form eine erſte Schichte Saft aufgetragen, läßt man dieſe im Rauche trocknen, wodurch das Kautſchuck geſchwärzt wird; man trägt hierauf eine zweite, dritte u. ſ. f. Schichte Saft auf, welche auf dieſelbe Weiſe wie die erſte getrocknet werden. Wenn die Kautſchuckſchichte hinlänglich dick iſt, legt man die Flaſche in Waſſer, welches den Thon aufweicht; dieſer wird dann bei der Oeffnung am oberen Theil der Flaſche herausgeſpült. Das auf dieſe Weiſe erhaltene Kautſchuck iſt durch Ruß ſchwarz gefärbt und enthält außerdem die fremden Stoffe, welche im Safte vorhanden waren. Das Kautſchuck kommt im Handel auch in weißen, gelben oder braunen dicken Platten oder langen Cylindern vor. Seit einigen Jahren wird bisweilen der Saft ſelbſt in vollen und gut verkorkten Flaſchen nach Europa geſchickt, welche Transportweiſe ganz gut glückt. Nach Faraday iſt der nach Europa gebrachte Saft blaßgelb, dick, dem Rahme ähnlich. In der Flaſche bedeckt er ſich mit einer unbedeutenden Haut von erſtarrtem Kautſchuck, was kaum ½ Procent vom flüſſigen Saft ausmacht. Er hat einen ſäuerlichen und zugleich fauligen Geruch, der von der Veränderung eines Theils von darin aufgelöſtem Pflanzeneiweiß herkommt. Sein ſpecifiſches Gewicht

beträgt 1011,74. Wird er in dünnen Schichten auf einen feſten Körper aufgeſtrichen, ſo erhärtet er bald und verwandelt ſich in eine braune Haut von elaſtiſchem, zähem und biegſamem Kautſchuck von gelblich brauner Farbe, deſſen Gewicht 45 Procent von jenem des Saftes beträgt.

Wird dieſer Saft ohne Zuſatz erhitzt, ſo gerinnt das Kautſchuck ſogleich und ſchwimmt umhüllt vom Albumin, welches beim Coaguliren das im angewandten Safte emulſionsartig ſchwebende Kautſchuck zu einer Maſſe vereiniget, auf der Oberfläche der Flüſſigkeit.

Wird der Saft ſich ſelbſt überlaſſen, ſo erheben ſich in Folge einer ſonderbaren aber leicht zu erklärenden Analogie mit thieriſcher Milch die darin enthaltenen emulſiven Stoffe, wie Rahm, auf die Oberfläche der Flüſſigkeit, welche braun und klar wird. Man kann dieſen Saft mit Waſſer verdünnen, ohne daß er gerinnt oder ſich weiter verändert; Wärme, Abdampfen, Alkalien ꝛc. wirken dann darauf wie zuvor.

Um das Kautſchuck rein darzuſtellen, verdünnt man den Saft mit dem vierfachen Volumen Waſſers in einem Gefäße, das am Boden mit einer verſchließbaren Oeffnung verſehen iſt. Nach Verlauf von 24 Stunden hat ſich das Kautſchuck auf der Oberfläche der Flüſſigkeit in Form eines Rahmes angeſammelt; man zapft die Flüſſigkeit ab, ſetzt zum Rückſtand eine neue Menge Waſſers, das man nach dem Klarwerden wiederum abläßt, und wiederholt dieſe Behandlung, bis das Waſſer nichts mehr auflöst. Da aber das Kautſchuck im reinen Waſſer ſchwebend bleibt, ohne ſich auf der Oberfläche zu vereinigen, ſo iſt es nothwendig, zum Waſchwaſſer ein wenig Kochſalz oder Salzſäure zu ſetzen, die man dann leicht durch Auswaſchen mit reinem Waſſer entfernen kann. Das geſalzene oder angeſäuerte Waſſer dient, um vom Kautſchuck die fremden vegetabiliſchen Stoffe zu entfernen.

Das auf dieſe Weiſe erhaltene Kautſchuck iſt rein und ſehr fein vertheilt. Wird es im Waſſer umgerührt, ſo vermengt es ſich damit wieder zu einer Milch, die ſich langſam klärt und worin das Kautſchuck keine Veränderung erleidet. Nur an der Berührungsfläche mit der Luft entſteht nach und nach durch Verdampfung ein dünnes Kautſchuckhäutchen. Das ſo ver-

theilte Kautſchuck iſt milchweiß; um es zuſammenhängend zu bekommen, braucht man es nur vom Waſſer zu befreien, was entweder durch Verdampfen oder dadurch geſchieht, daß man das Kautſchuck auf Körper legt, welche das Waſſer einſaugen, wie Löſchpapier, Ziegelſteine ꝛc. Sobald es eine gewiſſe Menge Waſſer verloren hat, fangen die Theilchen an, zuſammenhängend zu werden, ohne an Weiße zu verlieren. In dem Maße, als das Waſſer verdampft, vermehrt ſich der Zuſammenhang des Kautſchucks, und dieſes bildet bald eine weiße, undurchſichtige, elaſtiſche Haut, die nach dem vollſtändigen Verdampfen des Waſſers durchſichtig und farblos wie eine Hauſenblaſengallerte ohne faſerige Textur wird. Sobald das Kautſchuck einigen Zuſammenhang bekommen hat, iſt es leicht, daraus einen großen Theil des Waſſers wie aus einem Schwamm auszupreſſen. Es bekommt und behält in dieſem Zuſtande die Form des Körpers, auf den man es aufgetragen hat.

Dieſe Erſcheinungen ſind ſehr leicht zu erklären. Das Kautſchuck iſt im Safte im vertheilten Zuſtand, als mikroskopiſche Theilchen vorhanden, welche in dem Maße, als das Waſſer verdampft, zuſammenhängend werden, geradeſo wie ſich die Fettkügelchen der Milch beim Buttern zur Bildung der Butter zuſammenbegeben.

4056. Das reine Kautſchuck iſt durchſichtig, farblos oder leicht gelblich gefärbt. Es hängt ſchwach an die Körper an, womit man es in Berührung bringt, welche Eigenſchaft es nach einigen Monaten verliert. Friſch geſchnittene Oberflächen, die man, ohne ſie zu berühren, an einander drückt, haften ſogleich zuſammen. Das Kautſchuck iſt ſehr elaſtiſch und nimmt nach dem Ausziehen ſein voriges Volumen an, wenn man es ſich ſelbſt überläßt. Das durchſichtige Kautſchuck erſcheint beim ſtarken Ausziehen unklar, perlfarben und faſerig. Beim Zuſammenziehen nimmt es ſeinen früheren Zuſtand wieder an. Es iſt kein Leiter der Elektricität. Sein ſpecifiſches Gewicht beträgt 0,925 und kann durch ſtarkes Zuſammenpreſſen nicht bleibend vermehrt werden. Gegen 0° und darunter wird es hart und läßt ſich ſchwer gebrauchen, allein es wird nicht brüchig. Wird ſeine Temperatur erhöht, ſo nimmt es ſeine frühere Geſchmeidigkeit wieder an. Aber auch bei langer Ruhe verliert

es viel von ſeiner Biegſamkeit, ſelbſt bei gewöhnlicher Temperatur. Wenn es in der Wärme erweicht worden, kann man es ſtark abkühlen, ohne daß es ſogleich erhärtet, nach und nach aber wird es hart.

Iſt das Kautſchuck einmal zu einer Maſſe vereiniget, ſo kann man es leider auf keine wohlfeile Art mehr emulſionsartig machen. Man wird ſpäter ſehen, um wie viel dadurch alle Anwendungen des Kautſchucks leichter und ſicherer würden.

Beim langen Kochen mit Waſſer wird es weich, ſchwillt an und wird leichter löslich in Aether und Oelen; an der Luft aber nimmt es bald wieder ſeinen früheren Umfang und Zuſtand an. In Alkohol iſt es ganz unauflöslich. Sein beſtes Auflöſungsmittel iſt reiner Aether, womit man eine farbloſe Auflöſung bekommt. Nimmt man ſchwarzes Kautſchuck zur Auflöſung, ſo bleiben Ruß, albuminöſe und mineraliſche Stoffe zurück. Beim Verdampfen der ätheriſchen Auflöſung bleibt das Kautſchuck mit ſeinen früheren Eigenſchaften zurück, behält aber dann lange ein Beſtreben anzukleben, was in der Induſtrie benützt werden könnte. Aus ſeiner Auflöſung in Aether wird das Kautſchuck durch Alkohol präcipitirt, was das beſte bekannte Verfahren iſt, um es in Milchform zu erhalten. In rectificirtem Steinöl ſchwillt das Kautſchuck bis zum 30fachen Volumen auf. Beim Kochen löst ſich darin ein Theil auf; der Rückſtand beſitzt übrigens alle Eigenſchaften des Kautſchucks und iſt wahrſcheinlich durch die Gegenwart albuminöſer Stoffe ſeiner Auflöslichkeit im Steinöl beraubt. Beim Verdampfen des Steinöls behält das Kautſchuck lange eine klebrige Eigenſchaft und verliert die letzten Antheile Steinöls ſchwierig. Man kann es trocknen, wenn man es einem Strome von Waſſerdämpfen ausſetzt. Es löst ſich auch in rectificirten brenzlichen Oelen auf, die man durch Deſtillation von Steinkohlen oder von Holztheer erhält; dieſe Oele löſen es beſonders in der Wärme ziemlich leicht auf; nach dem Verdampfen derſelben bleibt das Kautſchuck klebrig zurück, von welcher Eigenſchaft es in einem Strom von Waſſerdämpfen befreit werden kann.

Das Kautſchuck wird von fetten und flüchtigen Oelen gelöst, und verliert dabei ſeine Elaſticität, welche es beim Trocknen nicht wieder erlangt. Zuerſt ſchwillt es an und dann

löst es ſich auf. Dieſe Eigenſchaft hat, wie man ſpäter ſehen wird, als Baſis zur Bereitung waſſerdichter Kautſchuckzeuge gedient. In dieſer Beziehung muß auch noch verſucht werden, ob man nicht folgende Eigenſchaft benützen könnte. Nach Lampadius erweicht ſich das Kautſchuck in der vierfachen Gewichtsmenge Schwefelkohlenſtoff, und wenn man noch 16 weitere Theile Schwefelkohlenſtoff hinzuſetzt und fleißig umſchüttelt, ſo erhält man nach einigen Tagen eine milchige Flüſſigkeit, die beim Eintrocknen das Kautſchuck durchſichtig und elaſtiſch zurückläßt.

4057. Wird das Kautſchuck der Einwirkung der Wärme ausgeſetzt, ſo ſchmilzt es gegen 235°. Es kann noch eine höhere Temperatur ertragen ohne ſich zu zerſetzen. Nach dem Erkalten iſt es klebrig und zähe, und erhält ſich in dieſem Zuſtande ganze Jahre lang; wird es aber als dünne Haut der Luft ausgeſetzt, ſo trocknet es endlich ein und wird hart, was jedoch erſt nach ſehr langer Zeit geſchieht. Daraus geht hervor, daß das geſchmolzene Kautſchuck mit vollſtändigem Erfolg ſtatt des Unſchlitts und der fetten Körper zum Einſchmieren der Hähne gebraucht werden kann. Ein mit geſchmolzenem Kautſchuck überzogener Kork erlangt dadurch eine ſchätzenswerthe Undurchdringlichkeit. Wird Kautſchuck bei Zutritt der Luft noch weiter erhitzt, ſo verbreitet es einen ſtechenden Rauch, entzündet ſich hierauf und brennt mit klarer rußender Flamme. Bei der trocknen Deſtillation gibt das Kautſchuck zahlreiche Produkte.

Beale und Enderby in London haben durch Deſtillation des Kautſchucks im Großen ein Oel bereitet, welches wegen ſeiner Leichtigkeit, Flüchtigkeit und beſonders wegen der Eigenſchaft bemerkenswerth iſt, Kautſchuck aufzulöſen und es beim Verdampfen wieder im früheren Zuſtand zu hinterlaſſen. Von dieſer Entdeckung hat man ſchöne Anwendungen gemacht; man hat auf ſolche Weiſe Seile und Ankertaue verfertiget, die wegen ihrer Geſchmeidigkeit und Zähigkeit für das Seeweſen ſehr ſchätzbar ſind; ferner hat man für eine Menge häuslicher Zwecke empfehlenswerthe waſſerdichte Zeuge, Firniſſe von größter Schönheit, ꝛc. gemacht. Unglücklicher Weiſe läßt der Preis des Kautſchucks derartige Anwendungen dieſer Körper nicht zu. Beale und Enderby haben übrigens nicht nur das ölige

Produkt, ſondern auch die nach der Deſtillation in der Retorte bleibende Subſtanz angewendet. Dieſelbe diente, in den öligen Produkten aufgelöst, zur Bildung eines ſehr widerſtehenden und geſchmeidigen Theers für das Seeweſen.

Bouchardat hat die bei der Deſtillation des Kautſchucks erhaltene ölige Flüſſigkeit einer genauen Unterſuchung unterworfen. Dieſelbe ſtellt eine ſehr leichte, durchſichtige, ſehr ſchwach gelb gefärbte Flüſſigkeit dar. Beim Oeffnen der Flaſche verdampft ſie ſchnell; bei einer Temperatur von 20° unter Null kryſtalliſirt ſie theilweiſe, aber ein ziemlich großer Theil davon bleibt ſelbſt noch beim Erſtarrungspunkt des Queckſilbers flüſſig.

Beim Vermiſchen dieſer Flüſſigkeit mit concentrirter Schwefelſäure entwickelt ſich viel Wärme; die Säure färbt ſich ſchwarz und nimmt einen eigenthümlichen ſtarken Geruch an. Stellt man die Miſchung einige Tage lang an einen kalten Ort, ſo ſcheidet ſich auf der Oberfläche eine durchſichtige und klare Flüſſigkeit aus. Wird dieſe mit Kalilauge geſchüttelt, hierauf bei einer Temperatur von 36° über Chlorcalcium deſtillirt, ſo erhält man ſie vollkommen klar und farblos und von einem ſpeciſiſchen Gewicht von 0,69 bei 15°. Unter einem Drucke von 0,745$^{mm.}$ kocht ſie ungefähr bei 51°; ſie iſt unauflöslich in Waſſer und löslich in allen Verhältniſſen in waſſerfreiem Alkohol; von Säuren und Alkalien wird ſie nicht angegriffen, mit einem Worte, ſie beſitzt alle Eigenſchaften des Eupions.

Wird die urſprüngliche Flüſſigkeit mit großer Vorſicht bei einer + 10° nicht überſteigenden Wärme erhitzt und der Dampf durch ein kaltmachendes Gemeng von Schnee und Chlorcalcium abgekühlt, ſo erhält man zuerſt eine Flüſſigkeit, welche durch die ſtärkſten kaltmachenden Gemenge nicht mehr feſt wird und ſchon kocht, bevor die Temperatur auf 0° gekommen iſt. Dieſe Flüſſigkeit iſt leichter als das reinſte Eupion, und kann bei — 4° das geringe ſpeciſiſche Gewicht von 0,63 erlangen. Waſſer löst davon nur eine beinahe unmerkliche Menge auf; von Aether und waſſerfreiem Alkohol aber wird ſie in allen Verhältniſſen gelöst. Setzt man zu dieſer Flüſſigkeit concentrirte Schwefelſäure, ſo wird viele Wärme frei und die Säure ſchwärzt ſich

ſtark. Setzt man Waſſer hinzu, ſo entwickelt ſich kein Gas, aber das Gemiſch trübt ſich und ſetzt ein bräunliches Produkt ab.

Nachdem man den vorigen Kohlenwaſſerſtoff erhalten, deſtillirt zwiſchen + 10° und 18° eine Flüſſigkeit über, die in einem kaltmachenden Gemeng in Form farbloſer Nadeln kryſtalliſirt, welche das Kautſchen, Caoutchène, darſtellen. Man kann ſie von einer geringen Menge dabei befindlicher Flüſſigkeit trennen, wenn man ſie zwiſchen kaltem Filtrirpapier ſtark preßt. Noch leichter können dieſe Kryſtalle erhalten werden, wenn man die urſprüngliche Flüſſigkeit raſch verdampfen läßt; der flüchtigere Kohlenwaſſerſtoff entweicht dabei, und die dadurch hervorgebrachte Verdunſtungskälte bewirkt die Erſtarrung des Kautſchens, welches man ſchnell zwiſchen kaltem Filtrirpapier preßt. Das gepreßte Kautſchen ſtellt eine weiße undurchſichtige Maſſe dar. Es ſchmilzt bei — 10° zu einer durchſichtigen Flüſſigkeit, welche bei + 14,5° unter einem Drucke von 0,752 m.m. kocht. Sein ſpecifiſches Gewicht bei — 2° iſt 0,65. Es iſt unauflöslich in Waſſer, ſehr löslich in waſſerfreiem Alkohol und Aether. Alkaliſche Flüſſigkeiten haben keine Einwirkung darauf. Concentrirte Schwefelſäure wirkt darauf wie auf den vorhergehenden Kohlenwaſſerſtoff.

4058. Das nach dieſen Rectificationen zurückbleibende minder flüchtige Oel hat Bouchardat Heveen, Hévéène, genannt. Es iſt eine durchſichtige, leicht bernſteingelb gefärbte Flüſſigkeit von wenig deutlichem empyreumatiſchem Geruche, ölartiger Conſistenz und ſcharfem Geſchmacke. Sein Kochpunkt iſt im Vergleiche mit dem anderer Produkte der trocknen Deſtillation ſehr hoch. Es kocht nämlich ungefähr bei 315°; durch die am ſtärkſten kaltmachenden Gemenge kann es nicht zum Erſtarren gebracht werden; ſein ſpecifiſches Gewicht iſt 0,921. Es brennt wie die ätheriſchen Oele unter Verbreitung eines dicken Rauches. Das Heveen iſt in allen Verhältniſſen in Aether und waſſerfreiem Alkohol löslich; weniger leicht löst es ſich in verdünntem Alkohol, aber in jeder Menge in fixen und flüchtigen Oelen; es iſt weder ſauer noch baſiſch.

Das Heveen abſorbirt raſch das Chlor, beſonders unter dem Einfluß der Sonnenſtrahlen. Die Flüſſigkeit verdickt ſich

dabei ſtark und nimmt zuletzt Wachsconſistenz an, wenn die Berührung lange dauert. Brom und Jod wirken auf ähnliche Weiſe darauf ein. Unter Einwirkung concentrirter alkaliſcher Laugen verdickt ſich das Heveen und färbt ſich unter Aufnahme von Sauerſtoff.

Mit Schwefelſäure giebt es eine ſchmierige, ſchwärzliche Maſſe von harzartigem Anſehen und eine ölige, bei 228° kochende Flüſſigkeit. Dieſelbe beſitzt einen ſüßen Geruch, iſt farblos, vollkommen klar, unlöslich in Waſſer, löslich in allen Verhältniſſen in waſſerfreiem Alkohol und Aether. Concentrirte Mineralſäuren und ebenſo die Alkalien ſind ohne Einwirkung darauf; dieſer Körper hat alſo eine große Aehnlichkeit mit dem Eupion, von dem er nur durch ſeinen Kochpunkt und ſein ſpecifiſches Gewicht verſchieden iſt. *)

4059. Das Kautſchuck, welches am Anfang des achtzehnten Jahrhunderts zuerſt aus Amerika eingeführt wurde, fand lange kein wichtige Anwendung; nach und nach aber hat ſich ſeine Benützung ausgedehnt und entwickelt, und gegenwärtig bildet dieſes Produkt die Baſis eines ziemlich bedeutenden Handels.

---

*) Schon früher als Bouchardat hat ſich Himly in Göttingen mit dem Studium der Deſtillationsprodukte des Kautſchucks beſchäftiget. Derſelbe erhielt durch vielfach fractionirte Deſtillation u. a. ein zwiſchen 140° und 200° übergehendes Oel, welches mit verdünnter Schwefelſäure, dann mit Kalilauge und Waſſer geſchüttelt und ſo rectificirt wurde, daß man den zwiſchen 166° und 170° übergehenden Theil beſonders auffing. Dieſer wurde mit ſalzſaurem Gas geſättiget, in Alkohol gelöst, durch Waſſer daraus geſchieden, über Chlorcalcium entwäſſert und einigemal über Aetzbaryt und dann über Kalium rectificirt.

Dieſes Oel hat Himly Kautſchin genannt. Es deſtillirt bei 171°, hat ein ſpec. Gewicht von 0,842; das ſpec. Gewicht ſeines Dampfes iſt 4,461. Es erſtarrt noch nicht bei —39°. Auf Papier hinterläßt es einen Flecken. Es löst ſich faſt nicht in Waſſer, löst aber ſelbſt viel von dieſem auf. Alkohol, Aether, flüchtige und fette Oele miſchen ſich damit in jedem Verhältniß. Von Waſſerſtoffhyperoxyd wird es verharzt. Waſſerfreie Schwefelſäure verbindet ſich damit unter Entwicklung von ſchwefligſaurem Gas zu einer Säure, die mit Baryt eine lösliche Verbindung bildet. Das Kautſchin iſt ebenſo zuſammengeſetzt wie das Terpenthinöl, und geht auch, wie dieſes, mit Salzſäure eine Verbindung ein. Chlor und Brom verbinden ſich damit unter Bildung von Waſſerſtoffſäuren. Das Chlorkautſchin iſt bei gewöhnlicher Temperatur ſchwer flüſſig, hat ein ſpec. Gewicht von 1,443 und wird von kohlenſauren Alkalien nicht zerſetzt. Bei der Deſtillation wird daraus etwas Salzſäure frei, und bei der Deſtillation mit Baſen bildet ſich daraus ein weniger Waſſerſtoff enthaltendes Oel. D. Ueberſ.

Jedermann kennt die gewöhnliche Anwendung des Kautſchucks zum Auswiſchen von Bleiſtiftſtrichen; man bediente ſich zuerſt des natürlichen Kautſchucks; ſeit einiger Zeit aber benützt man die fehlerhafteſten Flaſchen, welche man erweicht und zu einer einzigen Maſſe zuſammenpreßt, die dann in Stücke geſchnitten wird; in dieſer Form hat aber das Gummi elasticum einen Theil ſeiner Zähigkeit verloren, ſo daß ſich davon beim Reiben Theilchen losmachen.

Das Kautſchuck wird zur Bereitung einiger Firniſſe genommen, welche dadurch dem Temperaturwechſel widerſtehen können, ohne ſich abzuſchuppen.

Bei chemiſchen Arbeiten iſt das Kautſchuck wirklich ganz unentbehrlich geworden; man macht daraus biegſame Röhren, welche für Gaſe wenig durchdringlich ſind und beſonders zur Verbindung von Glasröhren bei den Analyſen dienen. In der Chirurgie dient es zur Bereitung einiger Inſtrumente, von welchen man Geſchmeidigkeit und Biegſamkeit verlangt. Endlich beſteht die neueſte und wichtigſte Anwendung des Kautſchucks in der Verfertigung waſſerdichter Kleidungsſtücke und einer Menge von Toilettegegenſtänden, welche eine gewiſſe Elaſticität erfordern. So iſt es den Herren Ratier und Guibal gelungen, das Kautſchuck in unelaſtiſche Fäden zu verwandeln, woraus ſie verſchiedene Gegenſtände, wie Corſetts, Strumpfbänder, Hoſenträger, 2c. wirken. Wir wollen auf dieſe letzteren Anwendungen zurückkommen und ihnen jene Aufmerkſamkeit widmen, welche ihre Wichtigkeit erfordert.

4060. Das Kautſchuck iſt wirklich mit ganz vortrefflichen Eigenſchaften begabt, indem es von keiner der gewöhnlichen Flüſſigkeiten angegriffen oder aufgelöst wird; es läßt ſich biegen, verlängern, ausdehnen, und zieht ſich wieder mit aller Nachgiebigkeit eines Ueberzuges zuſammen, der einen Theil des Körpers ſelbſt, worauf man ihn anwendet, bilden würde.

Man kann es zu dünnen Blättern ſchneiden, zu Fäden ſpalten; Abfälle oder unreine Theile davon laſſen ſich wieder zu einer Maſſe vereinigen; es kann ihm ſeine Elaſticität genommen und beliebig wieder gegeben werden; endlich ſchneidet und vereiniget man es auf hundertfältige Weiſe und mit einer Leichtigkeit, die es für alle Abwechslung in der Fabrikation ge-

eignet macht. In dieſer Beziehung verdient das Kautſchuck nur Lob. In einem anderen Theil der Induſtrie aber hat es weniger Fortſchritte gemacht, obwohl es auch hier ſchon lange und im Großen angewendet wird. Es iſt hier nämlich von der Fabrikation doppelter oder einfacher Zeuge, welche mit einer Auflöſung von Kautſchuck in ätheriſchen Oelen waſſerdicht gemacht werden, die Rede.

Bei dieſem Verfahren iſt die Subſtanz immer ein wenig verändert; ſie hält eine gewiſſe Menge Oel zurück, die ihr Geruch ertheilt und ſie erweicht.

Die zu löſende Aufgabe, das Kautſchuck flüſſig zu machen, beſteht nicht darin, es in Oelen aufzulöſen, wovon man es nie ganz befreien kann, ſondern es in einen emulſionsartigen Zuſtand zu verſetzen, d. h. in jenen Zuſtand, in welchem es aus den Bäumen fließt, worin es enthalten iſt.

Für einige Anwendungen, beſonders zur Verfertigung waſſerdichter Zeuge und überhaupt für ſolche Fälle, wo es im flüſſigen Zuſtand angewendet werden ſoll, wäre es vielleicht zweckmäßig, das Kautſchuck ſo, wie es aus dem Baum fließt, nämlich im emulſionsartigen Zuſtand zu erhalten; auf dieſe Weiſe würde man ſicherlich die Nachtheile vermeiden, die man dem in einem ätheriſchen Oele aufgelösten Kautſchuck vorwirft, indem ein ſolches immer einen gewiſſen Geruch und ein fettes, ſchmieriges Anſehen behält. Det Transport des Saftes wäre allerdings ſchwieriger und koſtſpieliger als jener des Kautſchucks; ſchwieriger, weil die geringſte Berührung mit der Luft hinreichen würde, um eine beinahe vollſtändige Trennung des Kautſchucks und der Flüſſigkeit, worin jenes vertheilt iſt, zu bewirken; koſtſpieliger, da $\frac{2}{3}$ vom Gewicht des Saftes als reiner Verluſt transportirt werden müßten; anderſeits aber würde man die oben angeführten Nachtheile vermeiden, man würde das Auflöſungsmittel und einen großen Theil Arbeit erſparen, welche Erſparung die größeren Transportkoſten und vielleicht noch mehr aufwiegen würde.

Statt das Kautſchuck in natürlicher flüſſiger Form anzuwenden, wäre es gewiß leicht, ſehr vertheiltes Kautſchuck mittelſt einer Auflöſung deſſelben in Aether, woraus es durch Alkohol präcipitirt würde, zu bereiten. Durch Aufſtreichen des

ſo bereiteten Produktes auf die Oberfläche eines Zeuges und Bedecken des letzteren mit einem zweiten Zeug, den man mit dem erſten durch Preſſen vereinigen würde, könnte man ohne Zweifel vollkommen waſſerdichte und geruchloſe Zeuge erhalten.

Die ätheriſche Kautſchucklöſung könnte auch ohne Schwierigkeit auf die Weiſe benützt werden, daß man ſie auf einen warmen Cylinder fallen ließe, wodurch ſie in ein dünnes Kautſchuckblatt verwandelt würde, welches ſich zwiſchen die beiden Zeuge legen müßte. Indem die Operation in verſchloſſenen Gefäßen vorgenommen und der Aetherdampf von neuem auf Kautſchuck zum Auflöſen geleitet würde, wäre der Verluſt wenig beträchtlich.

4061. Nichts iſt leichter, als die Bereitung einfacher waſſerdichter Zeuge; man braucht nur den Stoff mit einer Schichte flüſſigen oder in einem ätheriſchen Oel, wie Terpenthinöl, Steinkohlentheeröl oder Kautſchucköl ſelbſt aufgelöſten Kautſchucks zu überziehen und ihn hierauf trocknen zu laſſen.

Die durch eine waſſerdichte Kautſchuckſchichte getrennten doppelten Zeuge bieten bei ihrer Bereitung mehr Schwierigkeiten dar. Solche Arten Zeuge ſcheinen ſchon im Jahre 1793 von Beſſon fabricirt worden zu ſeyn. Champion hat ſich gleichfalls damit gegen das Jahr 1811 beſchäftiget. Dieſe erſten Verſuche waren aber von geringer Bedeutung. Erſt Ratier und Guibal haben in dieſer Fabrikation durch Einführung derſelben aus England nach Frankreich große Fortſchritte gemacht. Dieſelben erhielten das Fabrikationsverfahren von Mackintosh in Glasgow, welcher ſeit ungefähr 20 Jahren doppelte Zeuge verfertiget.

Das durch Deſtillation des Steinkohlentheers erhaltene Oel erfüllt den Zweck nicht vollkommen, wenn es ſich um die Anwendung desſelben zur Auflöſung des Kautſchucks handelt. Es muß mehrmals rectificirt werden, und der flüchtigſte Theil allein nur wird angewendet; da man aber davon nur eine ziemlich geringe Menge erhält und die Auslage für Brennmaterial ziemlich groß iſt, ſo kommt dieſes Oel jedenfalls theuer zu ſtehen.

Beale und Enderby ſchlagen vor, ſtatt dieſes Oeles jenes anzuwenden, welches durch Deſtillation des Kautſchucks

ſelbſt über freiem Feuer erhalten wird; letzteres löst vorzüglich auf, und da das Kautſchuck davon ein der urſprünglichen Menge beinahe gleiches Gewicht liefert, ſo iſt es möglich, daß dieſes Oel einſt mit Vortheil gebraucht werden könne.

Gegenwärtig wird vorzugsweiſe das gut rectificirte Terpenthinöl gebraucht. Man ſetzt noch andere Oele hinzu, aber nur um den Geruch zu maskiren.

Welches Auflöſungsmittel auch genommen werden möge, das Verfahren von Ratier und Guibal zur Verfertigung doppelter Zeuge iſt kurz folgendes: Der Kautſchucküberzug wird im Zuſtand teigiger Conſistenz angewendet, damit er nicht durch die Zeuge dringen und das Aeußere beſchmutzen könne. Ein Cylinder regelt die Dicke der Schichte, und ſobald als dieſe aufgetragen worden, wird der zweite Zeug darüber gelegt und durch einen zweiten Cylinder angedrückt, wodurch auch noch der Ueberzug, deſſen Ueberſchuß auf jeder Seite der Zeuge herausgepreßt wird, ſich mehr ebnet. Die Bereitung der doppelten Zeuge wird durch ein langſames Trocknen und gehörige Appretur beendiget. Dieſelben dienen hauptſächlich zur Verfertigung von Mänteln, Paletots und anderen ähnlichen Kleidungsſtücken; für Matratzen und Kiſſen, die mit Luft angefüllt werden; für Fußbekleidung, Schürzen, ꝛc. Bei allen dieſen Anwendungen bieten die doppelten Zeuge den Vortheil dar, den waſſerdichten Ueberzug zu bedecken und mithin ein angenehmeres Aeußere zu haben; allein ſie ſind theurer und minder leicht, als die einfachen Zeuge.

Der größte Nachtheil durch eine Kautſchuckſchichte undurchdringlich gemachter Zeuge iſt ohne Widerrede der, daß ſie der Ausdünſtung keinen Ausweg geſtatten. Sobald man nur einiger Maſſen ſtark ausdünſtet, werden alle Unterkleider durchnäßt. Dieß iſt ein ſchwerer Fehler, welcher dem Gebrauche ſolcher Zeuge ganz beſtimmt ſchaden und bewirken wird, daß man denſelben einſt irgend einen anderen waſſerdichten Ueberzug, der ſolche Unannehmlichkeit nicht hat, vorziehen wird.

Läßt man das Kautſchuck unbedeckt, ſo gibt man ihm eine ſchwarze Farbe.

Seit einiger Zeit hat die Kautſchucklöſung in Terpenthinöl durch Ratier und Guibal eine Anwendung erhalten, welche

wichtig werden könnte; ſie bedienen ſich derſelben zur Bereitung von Kautſchuckblättern von, ſo zu ſagen, unbegrenzter Ausdehnung, und ohne ins Nähere ihres Verfahrens einzugehen, wollen wir nur ſagen, daß die gelöste Aufgabe darin beſtund, eine Kautſchuckſchichte auf einem Zeuge oder irgend einer ebenen Oberfläche auszudehnen und ſie hierauf, ohne ſie zu zerreißen, nach vollſtändigem Trocknen wieder abzunehmen. Man begreift, daß man nach dieſem Verfahren Platten von jeder Größe und verlangter Dicke erhalten kann.

Ratier und Guibal bereiten auch Riemen zur Fortpflanzung der Bewegung, welche den Vorzug vor ledernen Riemen zu verdienen ſcheinen; dieſelben werden durch Vereinigung mehrerer mit Kautſchuck überzogener Zeuge verfertiget.

Endlich haben ſie kürzlich mit einem Kautſchuckfirniß überzogene Zeuge erhalten, worauf man mit ſeltener Vollendung drucken kann. Man könnte von dieſer Anwendung mit einigem Vortheil Gebrauch machen zum Drucken von Karten, beſonders von ſolchen für den Seedienſt, weil die Feuchtigkeit darauf keine Einwirkung haben könnte.

4062. Den Herren Ratier und Guibal hat man die Gründung eines Induſtriezweiges zu verdanken, der in Frankreich mit vielen Erfolg betrieben wird, nämlich die der Fabrikation elaſtiſcher Kautſchuckzeuge. Anfangs von geringer Wichtigkeit, hat dieſelbe in den letzteren Jahren eine beträchtliche Ausdehnung gewonnen, denn dieſe Produkte werden jetzt nach allen Theilen der Welt verſendet.

Früher hat man ſich die Kautſchuckfäden durch Zerſchneiden der Flaſchen mit der Scheere verſchafft; ein einziger Mann konnte auf dieſe Weiſe täglich ungefähr 110 Meter Faden machen. Die Flaſche wurde zuerſt ſpiralförmig geſchnitten, hierauf theilte man jeden erhaltenen Streifen in zwei oder mehrere feine Bänder. Um letztere leichter zu erhalten, ſind Ratier und Guibal auf den Gedanken gekommen, die einzelnen Schichten, woraus die Kautſchuckflaſche beſteht, zu trennen, und ſie hierauf auf die angegebene Weiſe zu ſchneiden. Durch Aufblaſen der in kochendem Waſſer erweichten Blaſen gelang es endlich, die feinſten Fäden zu bekommen. Später hat man ſtatt der koſtſpieligen Handarbeit der Zerſchneider ſinnreiche und ſehr einfache Schnei-

demaſchinen eingeführt. Bevor man aber der Wirkung derſelben die Kautſchuckflaſchen übergibt, verwandelt man dieſe in vollkommen regelmäßig dicke Scheiben. Zu dieſem Zweck wird der für dieſe Fabrikation wenig taugliche Hals der Flaſche hinweggenommen, hierauf zerſchneidet man letztere in zwei gleiche Theile, die man der kräftigen Wirkung der Platten einer Preſſe ausſetzt, nachdem man die Flaſche zuvor durch Eintauchen in kochendes Waſſer erweicht hat.

Zur Verwandlung der Kautſchuckſcheibe in feine Fäden werden dann zwei verſchiedene Maſchinen gebraucht.

Die eine derſelben ſchneidet ſie zu einem ſehr dünnen Band von gleicher Dicke mit jener der Scheibe; die andere theilt dieſes Band in mehrere parallele Bänder.

Das Meſſer, welches das Kautſchuck ſchneidet, iſt eine Zirkelſcheere nach Art jener, die man in den Papiermühlen anwendet, um das Papier nach einer zuvor beſtimmten Breite zu durchſchneiden Die Kautſchuckſcheibe erhält zwei von jener der Scheere ſelbſt abhängige Bewegungen. Die erſte Bewegung dreht die Scheibe in dem Maße als ſie von der Scheere ergriffen wird; die zweite Bewegung iſt beſtimmt, den Mittelpunkt der Kautſchuckſcheibe beſtändig der Schneide der Scheere näher zu bringen, damit der Riemen, welcher abgeſchnitten wird, immer die nämliche Dicke habe. Alle dieſe Bewegungen hängen untereinander zuſammen, ſo daß die Bewegung der Scheere größer werden kann, ohne daß dieß auf den Erfolg Einfluß hätte. Es iſt leicht begreiflich, wie dieſer Zuſammenhang bequem mittelſt in einander greifender Räder, deren Durchmeſſer zuvor berechnet wird, bewerkſtelliget werden kann.

Hat man die Kautſchuckbänder erhalten, ſo handelt es ſich darum, ſie in mehrere Fäden von gleicher Dicke zu zertheilen. Dieß gelingt ſehr gut mittelſt den vorigen ähnlicher Zirkelmeſſer, die an derſelben Axe ſich befinden und in beliebiger Entfernung auseinanderſtehen, welche der Dicke, die man den Kautſchuckfäden geben will, gleichkommt. Man bringt das Band zwiſchen dieſe Meſſer und erhält ſo die zum Weben der Stoffe beſtimmten Fäden. Bevor ſie aber hierzu gebraucht werden können, iſt nöthig, ſie ihrer Elaſticität zu berauben, welche der weiteren Arbeit außerordentlich ſchaden würde. Um dieſen

Zweck zu erreichen, gelangen die Fäden ſogleich in Behälter mit kaltem Waſſer; man erweicht ſie dann in warmem Waſſer, und verlängert ſie ſo ſehr als möglich, indem man ſie auf einen Haspel aufrollt, den ein Arbeiter ſchnell dreht, während ein anderer Arbeiter das Kautſchuck beim Austritt aus dem mit warmem Waſſer gefüllten Gefäße ſpinnt. Letzterer gibt ihm eine ſolche Spannung, daß dadurch die Fäden 6—8 mal länger als zuerſt werden.

Die Haspel werden hierauf in ein Zimmer gebracht, wo die Temperatur ſo kühl als möglich gehalten wird; man kann nach einigen Tagen die Fäden abhaspeln, ohne daß ſie dabei ihre frühere Form wieder annehmen; um ihnen ihre ganze Elaſticität wieder zu geben und herzuſtellen, braucht man ſie nur einer gelinden Temperatur auszuſetzen.

Die ſchönſten, weißeſten, in ihrer Zuſammenſetzung gleichförmigſten Kautſchuckflaſchen, jene endlich, welche am meiſten Elaſticität beſitzen, werden unmittelbar zur Fabrikation der Fäden höherer Qualität nach dem beſchriebenen Verfahren verwendet.

Das fehlerhafte Kautſchuck aber, d. h. der größte Theil desjenigen, welches wir gegenwärtig erhalten, muß auf eine ganz verſchiedene Weiſe bearbeitet werden, die wir nun in den einzelnen, hierzu nöthigen Operationen beſchreiben wollen.

Wenn die Flaſchen ſehr hart ſind, ſo erweicht man ſie in einem mit Dampf erhitzten Keſſel in kochendem Waſſer. Dieſe weich gemachten Flaſchen, wie auch jene, welche an und für ſich ſchon hinlänglich weich ſind, werden dann zwiſchen zwei gußeiſerne Cylinder gebracht, und zwiſchen dieſen ſehr ſtark gewalzt. Man läßt auf beide Cylinder beſtändig einen Strahl warmen Waſſers fließen, wodurch das Kautſchuck erweicht und das Walzen erleichtert wird. Nachdem das Kautſchuck drei- oder viermal nach einander zwiſchen die Walzen gegangen iſt, hat es die Form langer gefilzter Platten angenommen, die man bei gelinder Temperatur trocknet. Alle Abfälle von der früheren Fabrikation werden auf dieſelbe Weiſe behandelt.

Wenn die Platten ganz trocken ſind, bringt man davon ungefähr 25 Kilogrammen in eine Art Knettrog von ſehr kleiner

Dimenſion, der ganz von Schmiede- und Gußeiſen und ſehr feſt iſt.

Dieſer Trog hat die Form eines Cylinders, und iſt mit einem eiſernen Wellbaum mit gleichfalls eiſernen Armen, welche das Kautſchuck zerquetſchen und kneten, verſehen. Man wird ſich von der Kraft, womit das Kautſchuck geknetet wird, eine Vorſtellung machen können, wenn man weiß, daß es nicht weniger als 2 bis 3 Pferdekräfte bedarf, um die geringe Menge von 25 Kilogrammen Kautſchuck zu behandeln, und daß die Operation drei volle Stunden dauert.

Die Wärme, die ſich durch die kräftige Wirkung der eiſernen Arme auf das Kautſchuck entwickelt, reicht hin, um letzterem die gehörige Weichheit zu geben; es iſt brennend heiß, wenn es aus dem Trog genommen wird.

Beim Austritt aus dem Trog kommt das Kautſchuck ſogleich in eine gußeiſerne Form mit ſehr dicken Wänden, welche man dann auf die Platte einer hydrauliſchen Preſſe bringt. In dem Maße als die Preßplatte ſteigt, dringt ein am Gebälk der Preſſe befeſtigter gußeiſerner Cylinder in die Form, welche er beinahe vollkommen ausfüllt, und preßt das Kautſchuck mit großer Gewalt zuſammen. Man kann ſich den auf das Kautſchuck ausgeübten ungeheueren Druck vorſtellen, wenn man weiß, daß die angewandten Preſſen ſehr ſtark ſind und die ganze Form höchſtens nur 2 Decimeter im Durchmeſſer hat.

Iſt das Kautſchuck hinreichend zuſammengepreßt, ſo läßt man die Preßplatte heruntergehen, nimmt die Form hinweg und erhält das Kautſchuck bei der erlangten verminderten Dicke, indem man es bis zum Zeitpunkt des Zerſchneidens mittelſt einer hölzernen Schraube zuſammengepreßt hält.

Will man Kautſchuckblätter erhalten, ſo wendet man eine viereckige Form an, deren Dimenſionen ſich nach der Größe der Platten, die man haben will, richten.

Das Zerſchneiden der Platten zu dünneren Blättern geſchieht mittelſt eines horizontal angebrachten Meſſers, welches eine beſtändige hin- und hergehende Bewegung erhält; die Kautſchuckplatte wird in dem Maße vorwärtsgeſchoben als das Meſſer eindringt, und ſo oft ein Blatt davon getrennt iſt, ge-

langt ſie wieder auf den vorigen Platz, indem ſie auf eine der Dicke des Blattes vollkommen gleiche Höhe wieder emporgehoben wird.

Das Zirkelmeſſer, welches die Scheiben zu Riemen ſchneidet, kann dieſe Arbeit für 50 Kilogrammen Kautſchuck in 12 Stunden verrichten.

Ein zweites Meſſer theilt dieſe Riemen in 4, 5 und 6 Fäden ab, je nach der Dicke, die man den letzteren geben will.

Die Fäden werden hierauf verlängert, dann ihrer Elaſticität beraubt, worauf man ſie zum Weben der Zeuge verwendet.

Man bearbeitet den Kautſchuckfaden auf zweierlei Art; nach der älteſten umwickelt man ihn mittelſt eines Bortenwirkerſtuhles mit 6 bis 7 Fäden, welche ihn vollſtändig umgeben. Die auf dieſe Weiſe erhaltene kleine Schnur wird zum Wirken von Hoſenträgern angewendet.

Nach einem neueren Verfahren, welches in gewiſſen Fällen große Vortheile darbietet, wird der Kautſchuckfaden erſt beim Weben ſelbſt eingeſponnen; dieſe Art macht nicht nur die Bortenwirkerſtühle in dieſem Falle vollkommen entbehrlich, ſondern man kann dabei nach beſtimmten Muſtern auf das Gewebe auch Blumen und Zierrathen ſticken. Mit einem Wort, man gebraucht zum Weben einen Jacquart'ſchen Stuhl und behandelt den Kautſchuckfaden wie einen gewöhnlichen Faden, nur mit der Sorgfalt, daß man ihn in dem fabricirten Zeug vollſtändig verbirgt.

Die erhaltenen gewirkten langen Riemen ſind unelaſtiſch. Wenn es ſich darum handelt, dem Kautſchuck alle ſeine Eigenſchaften wieder zu geben, ſo kann dieß auf eine ebenſo einfache als ſinnreiche Weiſe geſchehen. Man braucht nämlich über das Gewebe nur mit einem gehörig erwärmten Eiſen zu fahren; das Kautſchuck nimmt dabei augenblicklich wieder ſeine frühere Form an, und in Folge deſſen vermindert ſich die Länge des Zeuges beinahe um ein Drittel.

4063. Seit kurzer Zeit hat das Kautſchuck in England eine neue Anwendung gefunden, nämlich zur Bereitung eines ſehr ſtark bindenden Leims, der mit ſehr großen Vortheilen im Seeweſen gebraucht wird. Man hat aus mehreren Stücken zuſammengeſetzte Maſtbäume gemacht, deren Stücke einfach mit dieſem Leim miteinander vereiniget wurden und welche ſich haltbarer

zeigen, als die aus einem einzigen Stück beſtehenden Maſtbäume. Dieſe zuſammengeleimten Stücke brachen immer an den ungeleimten Stellen des Holzes.

Dieſer Leim wird durch Auflöſen von ungefähr 450 Grammen in kleine Stücke zertheilten Kautſchucks in 18 Liter Steinkohlentheeröles erhalten. Man ſchüttelt von Zeit zu Zeit bis zur vollſtändigen Auflöſung des Kautſchucks um, und wenn die Flüſſigkeit die Conſistenz eines dicken Rahmes bekommen hat, was in 10 bis 12 Tagen der Fall iſt, ſo ſetzt man auf 1 Theil der Auflöſung 2 Gewichtstheile Schellack hinzu. Man gießt hierauf die Maſſe in einen eiſernen Keſſel, der unten mit einem Rohr zum Entleeren verſehen iſt und den man auf das Feuer ſtellt. Während des Erwärmens rührt man den Inhalt des Keſſels beſtändig um. Das vom eiſernen Gefäß durch das Ausflußrohr warm abgelaſſene Produkt wird hierauf auf Steinplatten ausgegoſſen und in Plattenform aufbewahrt.

Will man von dieſem Leim Gebrauch machen, ſo erwärmt man ihn in einem eiſernen Gefäße ungefähr bis auf 120° C. und trägt ihn warm mittelſt einer Bürſte auf die Oberflächen auf, die man vereinigen will, mit der Sorgfalt, ihn zu einer ganz gleichförmigen Schichte auszubreiten. Man nähert hierauf die Holzſtücke einander und drückt ſie ſtark zuſammen. Wenn ſich die Temperatur des Leims vermindert, ſo wird er ſogleich hart; man muß ihn dann erweichen, indem man ihn bis auf 60° C. erwärmt. Dieß geſchieht, indem man mit heißen Eiſen darüber fährt, worauf man dann den Augenblick ergreifen muß, um die Oberflächen einander zu nähern und ſie mittelſt eiſerner, durch Keile angetriebener Ringe zuſammenzudrücken.

Wenn die Berührungsflächen gut geebnet ſind, ſo wird auf jede nur eine dünne Schichte Leims aufgetragen, zeigen ſie aber Unebenheiten, ſo muß die Leimſchichte dick genug ſeyn, um dieſe Unebenheiten auszufüllen.

Dieſer Leim kann nicht nur zur Vereinigung von Maſthölzern und ähnlichen Gegenſtänden, ſondern auch zur Ausbeſſerung geſprungener Gegenſtände gebraucht werden, indem man die Riſſe mit bis auf 120° erhitztem Leim ausfüllt.

XII. Kapitel.

Gewinnung des Terpenthins, Fabrikation des Colophoniums, Terpenthinöles und daran ſich reihender Produkte.

4064. Der Terpenthin iſt, ſo wie er aus den Kiefern, worin er ſich bildet, ausfließt, ein Gemeng von harzigen, in Terpenthinöl aufgelösten Stoffen.

Wenn der Baum, aus dem man Terpenthin erhalten will, die gehörige Größe erreicht hat, ſo löst man davon in einer Entfernung von einigen Centimetern von der Erde einen 12 Centimeter breiten und 50 Centimeter hohen Streifen Rinde ab. Am unterſten Theil dieſes bloß gelegten Rechteckes wird der Breite, d. h. den 12 Centimetern nach ein 7 Millimeter tiefer und 3 Centimeter langer Einſchnitt gemacht.

Der Terpenthin fließt aus dieſem Einſchnitt aus und wird in einem am Boden befindlichen Gefäße aufgeſammelt. Man erneuert die Gewinnung des Terpenthins alle acht Tage, indem man einen neuen Einſchnitt von denſelben Dimenſionen wie die des früheren und unmittelbar über letzterem macht. Wenn die zuerſt entblößte Oberfläche erſchöpft iſt, nimmt man über derſelben einen neuen Streifen Rinde weg, macht an dieſem Theil Einſchnitte u. ſ. f., bis man zu einer Höhe von ungefähr 5 Metern gelangt iſt. Auf der Heide von Bordeaux braucht man 5 Jahre, um auf dieſe Art mit einem Theil des Umfanges vom Baume fertig zu werden, worauf man dann daſſelbe Verfahren auf der entgegengeſetzten Seite wiederholt und ſo fortfährt, bis der ganze Umfang des Baumes abgeſchält iſt.

Unter den angeführten Umſtänden gibt ein Baum in einem Jahr das Minimum an Produkt, da er aber 70 bis 75 Jahre alt werden kann, ſo erhält man daraus das Maximum.

Ein Baum im guten Zuſtande liefert jährlich 3 bis 4 Kilogrammen Terpenthin; man kann aber in derſelben Zeit 5 bis 6 mal mehr erhalten, wenn man mehrere Einſchnitte zugleich macht; allein in ſolchem Falle ſtirbt der Baum ſchon nach zwei Jahren ab.

Wenn die Kiefer beinahe nichts mehr gibt, ſo haut man ſie um, ſchlägt ſie zu kleinen Scheiten und deſtillirt dieſe, wobei eine ziemlich große Menge Theers gewonnen wird.

4065. Das aus den Kiefern ausfließende Produkt iſt eine Auflöſung von Harz in Terpenthinöl. Um dieſe verſchiedenen Stoffe von einander zu trennen, läßt man zuerſt den flüſſigſten Theil ganz in Filtrirfäſſer abfließen, welche man an der Sonne oder in einer geheizten Stube auf eine geneigte Fläche ſtellt, über welche der Terpenthin abläuft. Bisweilen begnügt man ſich, das Gemeng in ſchlecht gebundene Fäſſer zu thun und dieſe in eine bis zu einer gewiſſen Temperatur geheizte Stube zu ſtellen, wo der flüſſigſte Theil durch die Fugen der Fäſſer rinnt. Geheizte Stuben gebraucht man übrigens nur in nördlichen Ländern.

Das bloße Liegenlaſſen an der Sonne dauert 14 bis 20 Tage lang, bis das Oel theilweiſe vom Harz geſchieden iſt, während welcher Zeit ein großer Theil des Oeles in die Luft verloren geht. Chevallier iſt dahin gelangt, mittelſt eines einfachen und ſinnreichen Apparates eine dreimal größere Terpenthinmenge zu erhalten, als durch das Hinſtellen an die Sonne. Dieſer Apparat beſteht aus einem großen leinenen Sacke, der am untern Theil geſchloſſen und mit einem Weidengeflechte, von dem er gehalten wird, umgeben iſt. Dieſer Sack wird ſenkrecht über einem Boden aufgehängt, worauf die Arbeiter zum Füllen der Säcke herumgehen können. In jeden Sack geht am unteren Theil ein Dampfleitungsrohr hinein, welches auf ſeiner ganzen Länge durchlöchert und mit einem Hahn verſehen iſt, den man beliebig öffnen kann, wenn man in den leinenen Sack Dampf leiten will. Sobald als das aus den Kiefern fließende Produkt geſammelt iſt, wird es in die Säcke gethan. Aus dieſen fließt zuerſt ein Terpenthin von großer Reinheit, welcher bei der Firnißbereitung die ſchönſten Sorten venetianiſchen und cypriſchen Terpenthins erſetzen kann. Man leitet

hierauf Dampf in die Säcke; dadurch werden die Produkte ſehr flüſſig und fließen ſchnell durch, ſo daß die Operation in einigen Stunden beendiget iſt. Der auf dieſe Art durch Mithülfe des Dampfes erhaltene Terpenthin wird als an der Sonne ausgeſchiedener Terpenthin verkauft. Es iſt wichtig, das Hineinleiten des Dampfes zu mäßigen, damit das abfließende Produkt nicht zu harzig werde. Uebrigens wird dieſem Uebelſtand dadurch abgeholfen, daß man nach Bedürfniß ein wenig von dem leichtflüſſigen, in der Kälte ausgefloſſenen Produkt hinzuſetzt.

Das Colophonium, welches aus dem mittelſt Dampf erhaltenen Terpenthin gewonnen wird, iſt von erſter Qualität; es enthält unendlich weniger Unreinigkeiten als jenes aus an der Sonne ausgefloſſenem Terpenthin, der 14 bis 20 Tage lang dem Staube ausgeſetzt bleibt. Mit einem ſolchen Colophonium erhält man ſehr ſchöne Harzſeifen.

Der in den Säcken bleibende Rückſtand wird geſchmolzen und heiß durch Stroh filtirt; hierauf deſtillirt man ihn, um daraus das Terpenthinöl, welches noch in ziemlich großer Menge darin enthalten iſt, zu gewinnen. Das Colophonium kann erhalten werden, entweder durch Deſtillation des nach einer der oben angegebenen Arten gewonnenen Terpenthins, was indeſſen nur geſchieht, wenn derſelbe keine unmittelbare Anwendung findet, oder wenn man ein Produkt erſter Qualität bekommen will, oder es wird, und zwar beinahe immer erhalten durch Deſtillation des harzigen Rückſtandes, der nach dem Abfließen des flüſſigeren Theiles vom Terpenthin zurückbleibt.

Der Deſtillationsapparat beſteht aus einer Blaſe von Eiſenblech oder Kupfer, die auf einen Ofen geſetzt wird, und aus einem Kühlrohr, worin ſich die Oeldämpfe verdichten. Der für dieſe Operation angewandte Apparat iſt jenem ganz ähnlich, den wir bei der Darſtellung von Schiffspech aus Theer zum Zweck der Bereitung künſtlichen Asphalts beſchrieben haben, weßhalb wir nicht mehr darauf zurückkommen wollen. Will man ſtatt des Colophoniums gekochten Terpenthin oder gelbes Fichtenharz, ſo wie dieſes am gewöhnlichſten im Handel vorkommt, erhalten, ſo muß man bei dem Zeitpunkt, bei dem kein Terpenthinöl mehr entweicht, das noch kochende Harz in eine Kiſte von Tannenholz ablaſſen, zu dieſem Rückſtand 9 bis 10 Procent Waſſer ſetzen und das Ge-

menge ſtark umrühren; es bleiben darin ungefähr 6 Procent Waſſer, welche das gelbe Harz undurchſichtig und viel weniger gefärbt machen. Wenn das Produkt etwas erkaltet iſt, gießt man es in Formen von Sand, wovon jede im Durchmeſſer 0,50 und in der Tiefe 8 bis 10 Centimeter hat. Es iſt dieß eine Art Betrug, denn wenn der Käufer nicht davon unterrichtet iſt, ſo glaubt er beim Kaufe des gelben Harzes ein Produkt von ſchönſter Qualität zu bekommen, während es wirklich nicht nur von niederer Qualität iſt, ſondern auch nicht ſo viele nutzbare Subſtanz enthält. Dieſer Kunſtgriff bietet indeſſen auch einen wirklichen Vortheil dar; das Colophonium iſt nämlich ſehr zerreiblich und zerfällt beim geringſten Stoß zu Pulver, weßhalb man es ſorgfältig in hölzerne Fäſſer verpacken muß; das gelbe Harz erfordert weniger Vorſicht, man braucht es nur in Schilfdecken einzupacken; anderſeits iſt das gelbe Harz leichter zu ſchmelzen und hängt ſich weniger am Boden der Gefäße an, was bei einigen Operationen von Vortheil iſt.

Aus 125 Kilogrammen Terpenthin erhält man durch Deſtillation 15 Kilogrammen Terpenthinöl und etwas weniger als 110 Kilogrammen Colophonium.

Außer dem Terpenthin, Colophonium und den Produkten, die man aus letzteren erhalten kann, ſammelt man noch zwei andere Stoffe an den Einſchnitten der Fichten und Tannen; durch ſorgfältiges Ablöſen der an dieſen Einſchnitten feſt gewordenen Theile erhält man das Fichtenharz, Galipot, welches ein ſehr reines Gemeng von Harz und Terpenthinöl iſt und zu einem ziemlich hohen Preiſe für verſchiedene Anwendungen beſonders verkauft wird; u. a. ſetzt man es zum Wachs, welches zur Fabrikation gelber Wachskerzen beſtimmt iſt.

Durch Abkratzen der an den Einſchnitten hängen gebliebenen Harztheile gewinnt man ein viel unreineres Produkt als das vorhergehende. Wird daſſelbe gelinde erhitzt und durch Filtriren durch eine Strohſchichte gereiniget, ſo bekommt man das gewöhnliche Pech, barras. Dieſes wird im ſüdlichen Frankreich gewöhnlich zu noch heißem Geigenharz geſetzt; es ſchmilzt mit letzterem zuſammen und ertheilt ihm in Folge des darin enthaltenen Terpenthinöles größere Güte; manchmal

dient es auch als Rohſtoff zur Bereitung des Burgunder Peches, welche ganz der Gegenſtand einer Nebenoperation iſt.

Im Stroh, durch welches man den Terpenthin, das Fichtenharz, ꝛc. filtrirt hat, bleibt eine gewiſſe Menge Terpenthin, Harz oder harziger Abfälle zurück; unterwirft man das Ganze der Deſtillation, ſo erhält man daraus eine ziemlich große Menge Schiffstheer. Man wirft zu dieſem Zwecke dieſes Stroh in einen ovalen Ofen von 3 bis 4 Meter Höhe und 1,80 im größten Durchmeſſer. Dieſer Ofen hat zwei Oeffnungen, eine obere, ziemlich große, bei welcher er gefüllt wird, und eine untere ſehr enge, aus welcher die Deſtillationsprodukte fließen; letztere werden durch eine Rinne aus dem Ofen hinausgeleitet. Man läßt ungefähr alle 14 Tage die Operation ſtille ſtehen, um den Ofen zu reinigen und die fixen Rückſtände herauszunehmen. Bei dieſer Deſtillation erhält man eine ſchwarze und ſehr zähe Flüſſigkeit, welche den Schiffstheer darſtellt; dieſes Produkt wird in einem gußeiſernen Keſſel geſchmolzen und dann zur Trennung des Sandes und anderer Unreinigkeiten abgegoſſen. In ſolchem Zuſtande iſt es im Handel ſehr geſchätzt und wird zu eben ſo hohem Preiſe verkauft wie das Harz ſelbſt.

4066. Wenn die Kiefern an allem Terpenthin, den man daraus durch wiederholte Einſchnitte gewinnen kann, erſchöpft ſind, ſo haut man ſie um und trocknet ſie durch mehrmonatliches Liegenlaſſen an der Luft. Man ſpaltet die Stämme und Aeſte zu 65 Centimeter langen und 4 bis 5 Centimeter dicken Scheiten; die Wurzelſtöcke, Wurzeln, Späne, ꝛc. werden mit den Scheiten vereiniget und das Ganze nach einem Verfahren deſtillirt, welches nach den verſchiedenen Ländern wechſelt.

Im Allgemeinen wird jedoch der angehauene Theil des Stammes allein deſtillirt. Die Wurzel läßt man zwei bis drei Jahre lang in der Erde, wodurch ſie zum Theil verfault; ſie kann dann leichter ausgeriſſen werden und gibt mehr Theer.

In der Gegend von Bordeaux, wo man eine beträchtliche Menge Theers aus **Pinus maritima** bereitet, beſtehen die Oefen aus einem runden Boden von 6 bis 7 Metern Durchmeſſer und von der Form eines ſehr erweiterten hohlen Kegels, ſo daß der Abhang von der Oberfläche bis zum Mittelpunkt überall

regelmäßig iſt; in der Mitte hat der Boden eine Oeffnung, welche mit einem unteren Gewölbe in Verbindung ſteht und woran ſich eine Rinne befindet, durch welche die Deſtillations-produkte in ein als Vorlage dienendes Faß geleitet werden.

Um die Deſtillation auf dieſem geneigten Boden zu bewerkſtelligen, ſteckt man zuerſt in die in der Mitte befindliche Oeffnung eine dicke Stange, und reiht um dieſe die Holzſcheiten ungefähr ſo, wie man es bei den Kohlenmeilern macht. Der Holzſtoß wird gleichmäßig mit Raſen bedeckt, die Stange herausgezogen, an 5 bis 6 Stellen des Meilers Feuer gelegt und außerdem mit aller der Vorſicht verfahren, die ſchon beim Artikel Verkohlung angegeben worden iſt.

Beſonders muß man dafür ſorgen, daß die Temperatur regelmäßig bleibe und ſich nicht zu ſehr erhöhe, damit der Theer nicht zerſetzt werde, wobei ſich Kohle abſetzen und nicht condenſirbare Gaſe entweichen würden. Drei Tage nach dem Anfeuern des Meilers öffnet man das Ende der Rinne, welche bis dahin verſchloſſen geblieben iſt, und wiederholt dieſe Operation täglich zwei- bis dreimal, damit die verdichteten Produkte abfließen können. Läßt man das Ende der Röhre im Theer ausmünden, ſo fließt dieſer gleichfalls ab, ohne daß Luft in den Meiler zurücktreten kann.

Es gibt noch andere Verfahrungsarten zur Gewinnung des Theers, welche aber ſchon bei der Darſtellung der Holzkohlen beſchrieben worden ſind.

Der Theer beſteht aus Terpenthin, welcher der Zerſetzung entgehen konnte, indem er bei der erſten Einwirkung der Wärme abfloß, aus Oel, von der Deſtillation eines Theiles Harz herrührend, und aus einigen anderen wenig unterſuchten Subſtanzen, welche bei der Anwendung nicht viel Intereſſe darbieten.

Außerdem ſchwimmt auf dem Theer eine gewiſſe Menge Waſſers, die je nach dem Trockenheitszuſtande des Holzes mehr oder minder beträchtlich und worin Eſſigſäure aufgelöst iſt.

Um einen Theer von guter Qualität zu bekommen, iſt es durchaus nothwendig, daß dieſes ſaure Waſſer, welches die Stricke, Segel, ꝛc. verderben könnte, ganz weggeſchafft werde. Dieß geſchieht gewöhnlich durch gelinde Wärme, aber in einigen

Fällen wäre es vielleicht zweckmäßig, die Eſſigſäure mit einer Baſis, z. B. mit kohlenſaurem Kalk zu ſättigen, wozu man ſehr wenige bedürfte und wodurch der Theer ſicherlich verbeſſert würde.

Der Holztheer wird beinahe ganz in dem Zuſtande, in welchem man ihn erhält, zum Anſtreichen von Schiffsholz, Tauwerk und Segeln gebraucht, welche Gegenſtände er vor der Einwirkung des Waſſers ſchützt; zum Kalfatern der Schiffe wendet man Schiffspech an, welches warm in Theer aufgelöst wird.

Der Theer und das Schiffspech vom nördlichen Schweden, Norwegen und Rußland ſind ſehr berühmt; aber auch jene aus dem ſüdlichen Frankreich laſſen nichts zu wünſchen übrig; da dieſe aber erſt ſeit wenigen Jahren bekannt ſind, ſo muß man ſie leider noch wie Theer und Schiffspech aus dem Norden verpacken und als ſolche verkaufen.

4067. Die Produkte, welche man aus den Kiefern erhalten kann, ſind, wie man ſieht, zahlreich und im höchſten Grade für die Agrikultur und die Induſtrie wichtig. Für einige ſüdliche franzöſiſche Departements ſind ſie eine Quelle des Reichthums, und eine um ſo ſchätzbarere Quelle, als die Kiefern auf dem ſchlechteſten Boden, ſelbſt im Sand des Meeresufers ſehr gut fortkommen und dort ſogar die ſchönſten und reichlichſten Produkte liefern.

Wir wollen hier noch einmal kurz die aus den Kiefern erhaltenen Produkte aufzählen; dieſelben ſind zahlreich genug, um ſie leicht miteinander verwechſeln zu können.

1) Terpenthin, térébenthine. Dieſes Produkt wird durch Einſchnitte aus hinlänglich alten Kiefern erhalten.

2) Colophonium oder Geigenharz, colophane, résine, brai sec, arcanson. Daſſelbe wird entweder unmittelbar gewonnen, wenn man von dem aus dem Baume fließenden Terpenthin den minder flüſſigen Theil abſcheidet und aus dieſem die ätheriſchen Oele verjagt, oder durch Deſtillation des Terpenthins ſelbſt in verſchloſſenen Gefäßen; in beiden Fällen ſtellt der Rückſtand das Geigenharz oder Colophonium dar.

3) Terpenthinöl, essence de térébenthine. Es iſt das flüchtige Produkt der Deſtillation des Terpenthins.

4) **Gelbes Fichtenharz** oder **Harzpech**, **résine jaune, poix résine** iſt Colophonium oder gewöhnliches Harz, in welches man, während es noch ſchmilzt, 5 bis 6 Procent Waſſer einrührt, wodurch es gebleicht wird.

5) **Fichtenharz, galipot** und **gewöhnliches Pech, barras** ſind die an den Einſchnitten feſtgewordenen Subſtanzen.

6) **Schiffspech, brai gras.** Man erhält es durch Deſtillation des Filtrirſtrohes und überhaupt aller harzreichen Nebenprodukte.

7) **Theer, goudron.** Dieſer iſt ein Gemenge von allen vorhergehenden Stoffen und enthält außerdem einige der gewöhnlichen Produkte der Deſtillation des Holzes. Er iſt die letzte Subſtanz, die aus den Kiefern gewonnen wird.

8) Das Schiffspech kann man auch erhalten, wenn man dem Theer das ätheriſche Oel entzieht.

9) **Kienruß, noir de fumée.** Er wird an Ort und Stelle durch Verbrennung unreiner und werthloſer harziger Stoffe fabricirt.

4068. Das Colophonium und Fichtenharz werden zur Bereitung einiger Firniſſe und gewöhnlicher Kitte gebraucht. Gegenwärtig verwendet man ſie auch zur Darſtellung der Harzſeifen zum Leimen des Papiers in der Bütte. Auch gebraucht man ſie in großer Menge, beſonders in England, zur Fabrikation einer guten Seife. Endlich hat man auf die trokkene Deſtillation des Harzes, wobei man ein beſonderes Oel und ein zur Beleuchtung taugliches Gas erhält, neue Induſtriezweige gegründet.

Daſſelbe Harz wird ferner zum Ausbrennen der Gießformen angewendet, um dieſe mit einer Schichte Kienruß zu überziehen, wodurch die Umriſſe glatt werden.

Das Harz macht einen Beſtandtheil der Kitte und u. a. des Brunnenmacherkittes, welchen man zur Vereinigung irdener Röhren gebraucht, aus. Dieſer ausgezeichnete Kitt wird auf folgende Weiſe bereitet: Man ſchmilzt gemeines Harz und ſetzt nach und nach unter ſtarkem Umrühren Ziegelmehl, oder Steinzeugpulver oder auch gemahlenen gebrannten Thon hinzu. Für

2 Theile Kitt oder Cement nimmt man 1 Theil gewöhnliches Fichtenharz.

Mit einem ganz ähnlichen Kitt befeſtigen die Wilden Neuhollands die Steine, welche ihnen als Beile dienen; derſelbe beſteht nämlich nach einer von Laugier gemachten Analyſe aus 49 Theilen Harz, 37 reinem Sand, 7 Eiſenoxyd und 3 Kalk.

Das Colophonium dient zur Bereitung eines ſehr gewöhnlichen Siegellackes.

Endlich nimmt man es in einigen Ländern zur Beleuchtung; man gebraucht es in dieſem Falle directe, oder man bedient ſich einer Art ſehr harzreichen Holzes, welches als Fackel dient.

Harzöle. Huiles de résine.

4069. Das Colophonium kann eine große Menge Oel liefern. Zu dieſer Umwandlung braucht man dieſes Harz nur in einem Apparat, der zur Bereitung des Schiffspeches und zur Gewinnung des Terpenthinöles dient, zu deſtilliren. Man muß ſehr darauf ſehen, die Blaſe mit dickem Mauerwerk zu umgeben und jede Gelegenheit zu einem Verluſt von Wärme zu vermeiden, denn ohne dieſe Vorſicht würde das ſehr leicht verdichtbare Oel unendlich lange in die Blaſe zurückfallen.

Das Feuer muß allmählig verſtärkt werden; es entweicht zuerſt eine mehr oder minder große Menge Waſſerdampfes, je nach der Qualität des Harzes; das helle Harz gibt davon augenſcheinlich viel mehr als das braune und durchſcheinende. Nach und nach nimmt die Menge des deſtillirten Oeles zu, und die in der Vorlage aufgeſammelte Flüſſigkeit reagirt ſchwach ſauer; es tritt ein Zeitpunkt ein, wo die Operation langſamer zu gehen ſcheint, obwohl das Feuer immer gleich ſtark iſt; man wählt dieſen Zeitpunkt, um die bis dahin erhaltene Flüſſigkeit abzunehmen. Dieſelbe ſcheidet ſich freiwillig in zwei Theile, in ätheriſches Oel und in Waſſer, ſo daß man jenes, welches oben auf ſchwimmt, leicht von dieſem, das den unteren Theil der Vorlage einnimmt, trennen kann. Nach dieſer Vorſicht verſtärkt man das Feuer, wodurch die harzige Subſtanz

ihre Natur ändert und wenig gekohltes Waſſerſtoffgas, ein wenig ſaures Waſſer und eine große Menge eines reichlich vom Kühlrohr abfließenden Oeles entweichen läßt.

Wird die Deſtillation ſo weit getrieben, daß ſich nichts mehr entwickelt, ſo erhält man das Maximum an Produkt, und in der Blaſe bleibt ein wenig fixer Rückſtand nebſt einer ſehr geringen Menge kohliger Subſtanz; man gibt ſogleich neues Harz hinein, indem man das Feuer einen Augenblick lang dämpft, und reiniget die Blaſe immer erſt nach der fünften oder ſechsten Operation.

Dieſe Art, die Operation bis zur Trockne zu treiben, hat mehrere große Nachtheile, weßhalb man ſie ungeachtet der vermehrten Ausbeute aufgegeben hat. Der Rückſtand, welcher ſich bei jeder Operation vermehrt, ſchadet nicht nur der Fortpflanzung der Wärme und verurſacht deßhalb einen ſtärkeren Aufwand an Brennmaterial, ſondern es wird dadurch auch der Boden der Blaſe rothglühend und ſchnell ſchadhaft, weßhalb er oft erneuert werden muß, was koſtſpielige Ausbeſſerungen und ſchädlichen Aufſchub der Arbeit nothwendig macht.

Man vermeidet dieſe Nachtheile, wenn man nur ſo weit deſtillirt, bis $\frac{9}{10}$ vom Harz zerſetzt ſind; die Menge der erhaltenen Produkte und die Praxis lehren bald, bei welchem Zeitpunkt man die Operation beendigen ſoll; iſt dieſer gekommen, ſo dämpft man das Feuer und läßt das flüſſige Harz mittelſt einer Röhre abfließen, die mit einer koniſchen Klappe verſehen und am abhängigſten Theil des Bodens der Blaſe angebracht iſt. Man kann dann wieder eine Operation beginnen, ohne Gefahr zu laufen, die Blaſe zu verbrennen, und ohne daß es nöthig iſt, die Arbeit ſo oft der Reinigung wegen einzuſtellen.

Der Harzrückſtand iſt nicht verloren; er nimmt beim Erkalten die Conſiſtenz des Colophoniums an, und da er weniger Waſſer als das urſprüngliche Harz enthält, ſo iſt er von beſſerer Qualität und wird theuerer verkauft.

Man kann nach dieſem Verfahren ungefähr erhalten 1,200 Kilogr. gewöhnliches Harz,

90 Liter ätheriſches Oel,

820 Liter ſogenanntes fixes flüchtiges Oel,

50 Kilogr. Schiffspech.

Das auf dieſe Weiſe erhaltene fixe Oel iſt nicht rein, indem es noch Säure und Waſſer enthält; will man es von dieſen fremden Subſtanzen reinigen, ſo braucht man unmittelbar nach der Deſtillation, während das Oel noch warm iſt, nur 5 Procent gepulvertes trocknes kohlenſaures Natron hinzuzuſetzen, ſtark umzurühren, abſetzen zu laſſen und das Oel dann klar abzuziehen.

Das gereinigte Oel iſt zur Gasbeleuchtung vollkommen geeignet; in Frankreich wird es wenig gebraucht, es findet ſeine hauptſächliche Anwendung zur Fabrikation einer ſchwarzen Schmiere zum Einſchmieren der Maſchinen-Axen; viel ausgebreiteter iſt ſein Gebrauch in England.

Zur unmittelbaren Beleuchtung kann es nicht dienen, weil es beim Brennen eine beträchtliche Menge Ruß bildet.

Das gleichzeitig mit dem fixen Oel erhaltene ätheriſche Oel hat wegen zu geringer Anwendung wenig Werth; in einigen Fällen kann es das Terpenthinöl erſetzen, z. B. beim Anſtreichen außerhalb der Wohnungen; ſein außerordentlich durchdringender Geruch und die Eigenſchaft, ſich an der Luft zu färben, ſind dieſer Anwendung hinderlich.

Will man die in großer Menge zum Einſchmieren der Maſchinen gebräuchliche ſogenannte ſchwarze Schmiere erhalten ſo braucht man nur in den Keſſel Kalk hinzuzuſetzen und hierauf das erhaltene Oel mit einer gewiſſen Menge vollkommen zerfallenen Kalkes zu vermengen. Dieſe Bereitung iſt Gegenſtand eines Patentes.

4070. Pelletier und Walter haben das Harzöl ſorgfältig ſtudirt und darin vier verſchiedene Stoffe gefunden, zu deren Trennung ſie den verſchiedenen Kochpunkt benützt haben. Drei von dieſen Subſtanzen ſind flüſſig; die vierte iſt feſt und beſitzt genau die Zuſammenſetzung des Naphtalins. Wir wollen nun die Eigenſchaften dieſer verſchiedenen Produkte kennen lernen.

Retinnaphta. **Rétinaphte.** Dieſe iſt das flüchtigſte von den drei erwähnten Oelen. Sie ſtellt eine vollkommen klare Flüſſigkeit dar, von angenehmem, wenig deutlichem, an den einiger Labiaten erinnerndem Geruche. Sie hat einen leicht ſtechenden Geſchmack, bricht das Licht ſtark, ohne davon ver-

ändert zu werden, und verflüchtiget ſich ganz an der Luft. Ihr ſpecifiſches Gewicht beträgt 0,86; ſie kocht beſtändig bei 108° unter einem Druck von 0,75m. und wird ſelbſt bei —20° noch nicht feſt.

Sie beſteht aus:

C_{28}	1071,28	91,46
H_{16}	100,00	8,54
	1171,28	100,00.

Dieß iſt, wie man ſieht, die Zuſammenſetzung des von Deville aus dem Tolubalſam=Harz erhaltenen Benzoens, welcher Körper wirklich auch merklich die nämlichen Eigenſchaften wie die Retinnaphta hat.

Retinyl. **Rétinyle.** Um das Retinyl im reinen Zuſtand zu bekommen, muß man es mehrmals deſtilliren und davon die flüchtigſten Theile, welche Retinnaphta enthalten könnten, trennen, hierauf öfter und hintereinander mit concentrirter Schwefelſäure und Aetzkalilauge behandeln und nach jeder Behandlung deſtilliren.

Das Retinyl iſt vollkommen klar und durchſichtig; es verändert ſich nicht am Lichte, verflüchtiget ſich an freier Luft und iſt weniger beweglich als die Retinnaphta, obwohl ſein ſpec. Gewicht wenig verſchieden iſt, nämlich 0,87 bei 13° C. und 0,76m. Druck beträgt. Es fängt aber erſt bei 150° C. zu kochen an, und deſtillirt ohne Rückſtand. Sein Geruch iſt von dem der Retinnaphta verſchieden; ſein Geſchmack iſt ſtechender und etwas bitter.

Es beſteht aus:

C_{36}	90,17
H_{24}	9,83
	100,00.

Zu dieſer Formel, welche mit jener des Cumens gleich iſt, führt das ſpecifiſche Gewicht des Dampfes.

Retinol. **Retinole.** Dieſes iſt das am wenigſten flüchtige von den drei beſprochenen Oelen, indem ſein Kochpunkt zwiſchen 236° und 244° liegt. Es iſt eine klare, ölige, milde anzufühlende, geruch= und geſchmackloſe Flüſſigkeit, welche ſich am Lichte nicht färbt und deren ſpecifiſches Gewicht 0,9 beträgt.

An der Luft verflüchtiget ſich das Retinol, aber ſehr langſam; auf Papier bringt es einen Fettflecken hervor, der nach einiger Zeit wieder verſchwindet. Wenn es von aller Feuchtigkeit befreit iſt, greift es das Kalium nicht an. Enthält es etwas Retinyl, ſo nimmt darin das Kalium eine ſchwarze Farbe an; es löst Jod und Schwefel noch leichter auf, als Retinnaphta und Retinyl, wahrſcheinlich weil man ſeine Temperatur mehr erhöhen kann. Beim Erkalten kryſtalliſirt der Schwefel in durchſichtigen Kryſtallen heraus. Wird das Retinol mit Chlor behandelt, ſo gibt es ein zähes Produkt, welches, wenn es ganz von Salzſäure befreit iſt, einen ſchwachen Roſengeruch beſitzt. Das Retinol hat folgende Zuſammenſetzung;

C_{64}	92,35
H_{32}	7,65
	100,00.

Es beſitzt alſo, wie man ſieht, die nämliche Zuſammenſetzung wie das Benzen und Cinnamen, allein ſein Aequivalent iſt doppelt ſo ſchwer, indem das ſpeciſiſche Gewicht ſeines Dampfes $=7{,}11$ gefunden worden iſt; die Rechnung gibt 7,29.

Eines der letzten Produkte der Deſtillation des rohen Harzöles wird mit dem Namen fette Subſtanz wegen ſeiner Conſistenz und ſeines Ausſehens bezeichnet. Es beſteht aus einem kryſtalliniſchen Stoff, der zum Theil aufgelöst iſt, zum Theil aber in einer hauptſächlich aus Retinol beſtehenden Flüſſigkeit ſich ſchwebend befindet. Wird dieſes rohe Produkt wiederholten Deſtillationen unterworfen, wobei man nur die letzten Produkte aufſammelt, behandelt man dieſe dann mit concentrirter Schwefelſäure und läßt ſie mehrmals aus abſolutem Alkohol kryſtalliſiren, ſo erhält man eine kryſtalliniſche, ſtark glänzende Subſtanz welche die nämliche Zuſammenſetzung wie das Naphtalin hat, weßhalb ſie von Pelletier und Walter Metanaphtalin genannt worden iſt.

Metanaphtalin. Métanaphtaline. Im reinen Zuſtande iſt es weiß, kryſtalliniſch, fettig anzufühlen, geſchmacklos und von ſchwachem, dem des Wachſes etwas ähnlichem Geruche. Es erleidet weder an der Luft noch am Lichte eine Veränderung. Es ſchmilzt bei 67°, kocht bei 325° und deſtillirt in Form eines Oeles über, welches beim Erkalten zu einer

kryſtalliniſchen Maſſe erſtarrt; in Waſſer iſt es unauflöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, hingegen ſehr löslich in kochendem Alkohol, aus welchem es ſich beim Erkalten in Blätterform ausſcheidet. Vom Aether wird es noch leichter aufgelöst, ſeine beſten Auflöſungsmittel ſind aber Steinöl, Terpenthinöl und beſonders die Kohlenwaſſerſtoffe, welche es im Harzöl begleiten.

Concentrirte Schwefelſäure wirkt auf dieſe Subſtanz weder in der Kälte noch bei gelinder Wärme, allein von einer großen Menge kochender Schwefelſäure wird ſie verkohlt.

Vom Chlor wird ſie in eine Subſtanz von harzartigem Anſehen verwandelt.

Salpeterſäure greift ſie in der Wärme an und verwandelt ſie in eine harzartige Subſtanz von Ocherfarbe, die in der Wärme zerſetzt wird.

Das Metanaphtalin enthält:

Kohlenſtoff	93,9
Waſſerſtoff	6,1
	100,0.

Seine Zuſammenſetzung iſt alſo identiſch mit jener des Naphtalins und Paranaphtalins.

Harzgas. Gaz de résine.

4071. Das aus Harz erhaltene Gas iſt ſeit einigen Jahren in große Gunſt gekommen; es gibt eine ſchöne Flamme, hat eine ſtärkere Leuchtkraft als jenes aus Steinkohlen und enthält weder Ammoniak noch Schwefelwaſſerſtoff, welche die Anwendung des Steinkohlengaſes in inneren Räumen ſo unangenehm machen. Leider ſind alle dieſe Vortheile weit entfernt, den hohen Preis des Rohſtoffes auszugleichen, und für Frankreich wenigſtens iſt es beinahe gewiß, daß das Harzgas mit dem Steinkohlengas die Concurrenz nicht aushalten kann.

Beim erſten Anblick ſcheint die Bereitung des Harzgaſes ſehr leicht zu ſein. Um das leicht aufzuſammelnde Gas darzuſtellen, braucht man nur das Harz zu ſchmelzen und tropfenweiſe in eine Retorte fallen zu laſſen, worin ſich Koaks bei hoher Temperatur befinden. Indeſſen bietet dieſe ſcheinbar ſo leichte Operation mehrere große Schwierigkeiten dar, mit deren Ueberwindung geſchickte Arbeiter lange zu thun hatten.

Der Hahn, den man zuerſt zum beliebigen Speiſen der Retorte anzuwenden verſucht hat, wurde jeden Augenblick durch kohlige Abſätze verſtopft; er machte die Erzeugung des Gaſes ungewiß und unterbrach dieſelbe oft. In England hat man die Flüſſigkeit des Harzes durch Zuſatz von Terpenthinöl zu vermehren geſucht, allein dieſe vorgängige Auflöſung verdoppelte den Preis des Rohſtoffes.

In Frankreich verwandelten die Fabrikanten das Harz zuerſt in Oel, indem ſie es bei hoher Temperatur deſtillirten, hierauf zerſetzten ſie dieſes Oel nach dem gewöhnlichen Verfahren zu Gas. Eine in Belleville befindliche Fabrik hat einige Zeit lang auf ſolche Weiſe gearbeitet, allein die Koſten beider aufeinander folgender Deſtillationen mußten den Preis des Gaſes nothwendig erhöhen.

Philipp Mathieu hat endlich ein einfaches und ſinnreiches Mittel aufgefunden, um die Retorten mit flüſſigem Harz zu ſpeiſen, und ſo das Problem der Gasbereitung durch directe Anwendung des Rohſtoffes vollſtändig gelöst. Die vollſtändigen Details, die wir über die Apparate des Herrn Mathieu durch die Kupfertafeln und die darauf bezügliche Beſchreibung gegeben haben, entheben uns, hier ins Einzelne einzugehen; wir wollen nur anführen, daß die Speiſung der Retorten mittelſt eines eiſernen Stiftes geſchieht, der ſich in der Oeffnung, durch welche das Harz in die Retorte fließt, beſtändig bewegt und dieſelbe ſich zu verſtopfen hindert.

Es iſt gewiß, daß wenn man von der Anwendung des Harzes zur Leuchtgasbereitung einigen Erfolg hoffen darf, das Verfahren von Mathieu wenig zu wünſchen übrig läßt; daſſelbe iſt mit aller gehörigen Sorgfalt durchdacht, und man muß bedauern, daß der Preis des Rohſtoffes es nicht erlaubt, größeren Vortheil daraus zu ziehen.

Während der Zerſetzung des Harzes oder Harzöles in Gas bildet ſich immer ein ätheriſches Oel, wovon man deſto mehr erhält, je mehr Harz in derſelben Retorte zerſetzt wird. Daraus entſpringen zwei Nachtheile, wovon man bisher nur einen auf einmal vermeiden konnte. Entweder läßt ſich die Menge des erhaltenen flüchtigen Oeles bis auf ein Geringes vermindern, wo man dann gezwungen iſt, eine große Zahl Retor-

ten anzuwenden, oder man kann den Raum der Retorten vergrößern, und dann vermehrt man die Bildung des ätheriſchen Oeles. Im erſten Falle ſind die Koſten der Fabrik und des Materials größer; im zweiten Falle vermindert man für eine gleiche Harzmenge die Produktion des Gaſes und man erhält als Erſatz eine größere Menge flüchtigen Oeles. Man kann allerdings dieſes Produkt in der Malerei und zu einigen anderen Anwendungen benützen, weßhalb wir glauben, daß eine kleine Fabrik deßhalb nicht in Verlegenheit kommen wird, allein wir müſſen dieſe Frage von einem höheren Standpunkt aus betrachten. Um das Harzgas mit dem Steinkohlengas zu vergleichen, müſſen wir prüfen, was z. B. in Paris geſchehen würde, wenn einige Fabriken, jede zur Speiſung mehrerer Tauſende von Brennern, Harz anwenden würden. In dieſem Falle befürchten wir, daß das ätheriſche Oel wegen Mangels an Abſatz den größten Theil ſeines Werthes verlieren würde. Wir ſtellen demnach als Grundſatz auf, daß das bei der Bereitung des Harzgaſes erhaltene ätheriſche Oel als ein Produkt von zweifelhaftem Werthe und ſeine Bildung als ein Nachtheil angeſehen werden muß.

Waſſerdichter Anſtrich. Enduit hydrofuge.

4072. Jedermann kennt die glückliche Anwendung fetter Körper, welche zum erſtenmale von d'Arcet und Thenard an der Kuppel des Pantheons in Paris gemacht worden iſt. Seit dreißig Jahren, ſeitdem der waſſerdichte Anſtrich, welcher das Innere dieſer Kuppel bedeckt, beſteht, hat das Gemälde von Gros nicht die geringſte Veränderung erlitten.

Der bei dieſer Gelegenheit angewandte Anſtrich beſtund aus einem Theil Wachs und drei Theilen Leinöl, welches mit $\frac{1}{10}$ ſeines Gewichtes Bleiglätte gekocht war. Der Stein wurde zuerſt gut abgerieben, hierauf mittelſt einer Vergolder-Kohlenpfanne ſo vollſtändig als möglich getrocknet. Der geſchmolzene Kitt wurde bei einer Wärme von 100° mittelſt breiter Pinſel aufgetragen, und zwar in mehreren Schichten übereinander, bis der Stein nichts mehr annahm.

Thenard und d'Arcet haben dieſen Anſtrich mit Erfolg auch auf Gyps angewendet; letzterer kann nach der Ope-

ration, ohne zu verderben, dem Regen ausgeſetzt werden; nur muß man darauf ſehen, daß der Gyps nicht zu ſehr erwärmt werde, weil er ſonſt ſein Waſſer und folglich einen Theil ſeiner Feſtigkeit verlieren würde.

Man kann den Anſtrich mit einem Theil Leinöl, welches mit $\frac{1}{10}$ ſeines Gewichtes Bleiglätte gekocht wird, und zwei Theilen Harz machen. Zur Anwendung wird das Harz in einem gußeiſernen Keſſel mit dem mit Bleiglätte verſetzten Leinöl zuſammengeſchmolzen. Man mäßiget das Feuer, damit der Stoff am Anfang ſich nicht zu ſehr aufblähe.

Von dieſem letzteren Anſtrich wurden ſechs Schichten aufeinander auf Gyps aufgetragen; die Koſten, den Arbeitslohn nicht mit eingerechnet, betrugen 80 Centimen für einen Quadratmeter; beim Stein würden ſie weniger betragen, weil dieſer weniger vom Anſtrich einſaugt.

Thenard und D'Arcet haben den Gedanken gehabt, den für Gypsſtatuen beſtimmten Anſtrich mit verſchiedenen Metallſalzen zu färben, um jenen das Anſehen von Bronze oder anderen Metallen, welche manchmal zum Gießen von Kunſtgegenſtänden benützt werden, zu geben.

Sie bereiteten zuerſt eine neutrale Seife mittelſt reinen Leinöles und Aetznatrons; die von der Lauge durch eine ſtarke Kochſalzlöſung abgeſchiedene Seife wird zum Abtropfen hingeſtellt, und dann zur Entfernung aller Lauge gepreßt. Man löst ſie dann in deſtillirtem Waſſer auf und ſeiht die Auflöſung durch feine Leinwand.

Anderſeits wird ein Gemeng von 80 Theilen Kupfervitriol und 20 Theilen Eiſenvitriol aufgelöst und filtrirt; man kocht die Flüſſigkeit in einer kupfernen Pfanne und ſetzt nach und nach die oben erhaltene Seifenauflöſung hinzu bis die Metalllöſung vollſtändig zerſetzt iſt; man gießt dann eine neue Menge Metalllöſung dazu und rührt die Flüſſigkeit, welche man zum Kochen bringt, von Zeit zu Zeit um. Die als Flocken präcipitirte Seife wird auf dieſe Art in einem Ueberſchuß der Vitriollöſung gewaſchen; man wäſcht ſie hierauf mit kochendem und dann mit kaltem Waſſer, läßt abtropfen, trocknet ſo gut als möglich und preßt dann zwiſchen Leinwand. Die auf dieſe Weiſe bereitete Metallſeife dient zum Färben der waſſerdichten Miſchung.

Zur Bildung der zum Anſtreichen dienenden Maſſe nimmt man:

Gekochtes Leinöl	300	Grammen;
Auf obige Art bereitete Seife .	160	"
Reines weißes Wachs	100	"

Um dieſes Gemeng anzuwenden, ſchmilzt man es in einem Fayence-Geſchirr im Waſſerbade und trägt es dann auf den zuvor in einer Trockenſtube erwärmten Gyps auf.

Man kann die Farbenabſtufung der Seife ins Unendliche verändern, wenn man mehr oder weniger Kupfer- oder Eiſen-vitriol nimmt. Mit letzterem Salz würde man eine rothbraune Farbe erhalten. Man könnte mit anderen Metallſalzen die Farbe abändern und ſogar ganz verändern.

Nach zahlreichen Verſuchen ſcheint es, daß man zum Anſtreichen einer Gypsfläche von 1 Quadratmeter und 0,012 gleichmäßiger Dicke ungefähr 2½ Kilogr. der obigen Maſſe bedarf, von welcher 1 Kilogr. ungefähr 4 Franken koſtet.

XIII. Kapitel.

Neutrale thieriſche Stoffe.

4073. Unter den organiſchen Stoffen ſind einige ſtickſtoffhaltig, neutral, unkryſtalliſirbar, organiſirt oder organiſirbar, zerſtörbar in der Hitze, verfaulbar, aſſimilirbar und folglich nahrhaft. Obwohl dieſe Stoffe auch in den Pflanzen vorkommen und darin wirklich entſtehen, ſo herrſchen ſie doch in den Thieren vor, weßhalb ſie den Namen neutrale thieriſche Stoffe bekommen haben.

Die Stoffe, welche dieſe Gruppe bilden, ſind wenig zahlreich, und obſchon ſie in den letzten Jahren in chemiſcher Beziehung einer ſorgfältigen Prüfung unterworfen worden ſind, ſo bieten ſie doch hauptſächlich für den Phyſiologen ein großes Intereſſe dar.

Von dieſen Subſtanzen beſitzen drei eine große Zahl gemeinſchaftlicher Eigenſchaften und verdienen wegen ihrer Gegenwart in allen Geweben oder in allen unſeren hauptſächlichen Nahrungsmitteln unſere ganze Aufmerkſamkeit; dieſe ſind das Fibrin und Albumin, welche den größten Theil der feſten Beſtandtheile des Blutes ausmachen, und das Caseïn, welches den ſtickſtoffhaltigen Beſtandtheil der thieriſchen Milch bildet. An dieſe wollen wir das Vitellin reihen, welches der ſtickſtoffhaltige Theil des Eigelbes iſt, dann den Leim und das Chondrin, zwei merkwürdige Produkte, welche entſtehen, wenn man Knochen oder Knorpel mit Waſſer kocht; endlich werden wir die Geſchichte dieſer Verbindungen mit dem Studium des Glutins beſchließen, welches man in den meiſten Cerealien antrifft, und mit jenem der ſtickſtoffhaltigen Stoffe, die man aus den Mandeln und Samen der Hülſengewächſe erhält.

Werden dieſe Subſtanzen der trocknen Deſtillation unterworfen, ſo geben ſie außer den gewöhnlichen Produkten, welche die Pflanzenſtoffe liefern, kohlenſaures Ammoniak in reichlicher Menge; eſſigſaures, ſchwefelwaſſerſtoffſaures und cyanwaſſerſtoffſaures Ammoniak in geringerer Menge; ein dickes, ſchwarzes und ſtinkendes Oel, welches mehrere ölige Stoffe enthält, die ſich wie wirkliche Baſen verhalten; endlich erhält man als Rückſtand eine poröſe, ſehr glänzende und ſchwer verbrennbare Kohle. Berthollet, der zuerſt die Produkte dieſer Deſtillation ſorgfältig unterſucht hat, hat darin auch die Gegenwart einer eigenthümlichen ſauren Subſtanz, welche er Zoonſäure genannt hat, bezeichnet.

Unter dem gleichzeitigen Einfluſſe der Luft, des Waſſers und einer günſtigen Temperatur trennen ſich die Elemente dieſer Stoffe, um einfachere Verbindungen zu bilden; bei dieſer Reaction entwickelt ſich eine große Menge mikroskopiſcher Thierchen von der einfachſten Form, wahre bewegliche Kügelchen, welche ihrerſeits bald zerſtört werden. Dieſe Veränderungen ſind von einem fauligen Geruche begleitet, woher der Name faulige Gährung, den man der unter dieſen Umſtänden ſtattfindenden Zerſetzung gegeben hat.

Werden dieſe Stoffe bei Zutritt von Luft gehörig erhitzt, ſo blähen ſie ſich auf und entzünden ſich unter Verbreitung eines ſtarken Rauches; es entwickelt ſich dabei auch ein eigenthümlicher unangenehmer Geruch, welcher allen dieſen Produkten gemeinſchaftlich iſt. Vom Chlor werden ſie präcipitirt. Waſſerſtoff, Stickſtoff und Kohlenſtoff ſind ohne Wirkung darauf; die Art der Einwirkung der übrigen einfachen Körper kennt man noch nicht.

Von concentrirten und kochenden alkaliſchen Flüſſigkeiten werden ſie zerſtört und in neue Verbindungen verwandelt, die wir weiter unten unter den Namen Protid und Erythroprotid näher betrachten werden; es entwickelt ſich dabei in reichlicher Menge Ammoniak und gleichzeitig entſtehen Kohlenſäure und Ameiſenſäure. Wendet man ſtatt der Aetzlaugen feſte ätzende Alkalien an, ſo bilden ſich unter Einfluß einer erhöhten Temperatur alkaliſche Cyanverbindungen. Wir werden ſehen, wie man dieſe Eigenſchaft zur Darſtellung des Berlinerblaus benützen kann.

Schwache Säuren, wie Kohlenſäure, Borſäure und die meiſten Metallſäuren haben keine Wirkung auf die uns beſchäftigenden Subſtanzen. Starke Säuren verbinden ſich damit, oder bewirken eine Zerſetzung derſelben.

Von dieſen Säuren übt eine, nämlich die concentrirte Salzſäure eine bemerkenswerthe Wirkung aus, indem ſie, wie Caventou bemerkt hat, die Eigenſchaft beſitzt, die zu dieſer Gruppe gehörigen ſtickſtoffhaltigen Subſtanzen unter ſtarker Erzeugung einer ſehr intenſiven violettblauen Färbung aufzulöſen.

Bringt man Schwefelſäure in der Kälte mit den albuminöſen Stoffen zuſammen, ſo erhält man zwei verſchiedene Verbindungen, je nachdem die Säure concentrirt oder verdünnt iſt; die im erſteren Falle entſtehende Verbindung enthält zweimal ſo viel Schwefelſäure als die andere.

Läßt man verdünnte Schwefelſäure unter Mithülfe der Wärme darauf wirken, ſo bekommt man ein ganz verſchiedenes Reſultat; ein Theil des Stickſtoffes der organiſchen Subſtanz verwandelt ſich in Ammoniak, welches ſich mit der Schwefelſäure verbindet; gleichzeitig erhält man drei feſte ſtickſtoffhaltige Produkte, wovon das eine, welches Braconnot Leucin genannt hat, kryſtalliſationsfähig iſt. Wir werden auf dieſe Verbindungen ausführlicher zurückkommen.

Behandet man Fibrin, Albumin, Caseïn, Muskeln, ꝛc. mit Salpeterſäure, ſo bildet ſich ein gelber, in der angewandten Säure unauflöslicher Körper von ſauren Eigenſchaften. Derſelbe iſt von Fourcroy und Vauquelin, welche ihn zuerſt beobachtet haben, gelbe Säure genannt worden. Mulder, welcher ſich in letzterer Zeit mit einer ſorgfältigen Unterſuchung deſſelben beſchäftigte, hat ſich überzeugt, daß die gelbe Säure ein Gemeng mehrerer Körper iſt, wovon der vorherrſchende Theil aus einer ſtickſtoffhaltigen Säure, der Xanthoproteïnſäure beſteht.

Proteïn.

4074. Mit dieſem Namen hat Mulder den hauptſächlichen Beſtandtheil der eiweißartigen Stoffe bezeichnet. In Vereinigung mit verſchiedenen Salzen ſo wie auch mit veränder-

lichen Mengen Schwefels und Phosphors würde das Proteïn das Caseïn, Fibrin, Albumin und wahrscheinlich noch andere Gebilde des thieriſchen Organismus darſtellen.

Dieſer Stoff iſt offenbar ſchon in den Pflanzen vorhanden, denn alles deutet darauf hin, daß er in dieſen entſtehe, um dann in die Thiere zu gelangen. Wenigſtens kann man aus Pflanzen-Fibrin, -Albumin und -Caseïn, welche, wie wir ſpäter zeigen werden, mit denſelben Produkten aus dem Thierreiche identiſch ſind, eine Subſtanz erhalten, welche die Eigenſchaften und Zuſammenſetzung des Proteïns beſitzt.

Dieſe Subſtanz kann nach folgendem Verfahren im reinen Zuſtande erhalten werden. Man nimmt Albumin oder Caseïn und behandelt es nacheinander mit Waſſer, Alkohol und Aether, um die extraktiven Theile und das Fett aufzulöſen. Mittelſt verdünnter Salzſäure werden dann die erdigen Salze entfernt. Hierauf löst man die ſo behandelte Subſtanz bei einer Temperatur von ungefähr 50° in Kalilauge von mittlerer Concentration auf. Es bilden ſich auf dieſe Weiſe auf Koſten des in der organiſchen Subſtanz vorhandenen Schwefels und Phosphors Schwefelkalium und phosphorſaures Kali. Setzt man endlich zur alkaliſchen Auflöſung verdünnte Eſſigſäure in leichtem Ueberſchuß, ſo präcipitirt ſich eine gallertartige Subſtanz, die man auf ein Filtrum bringt und ſo lange mit Waſſer auswäſcht, als dieſes noch eſſigſaures Kali auflöst, wovon man ſich durch Verdampfen einer geringen Menge Waſchwaſſers auf einem Platinbleche leicht überzeugen kann.

Beim Trocknen ziehen ſich die präcipitirten Flocken zuſammen, nehmen eine graulichgelbe Farbe an und bilden eine harte, brüchige und leicht zerreibbare Maſſe.

Das reine Proteïn iſt geruch- und geſchmacklos, und zieht aus der Luft leicht Feuchtigkeit an. Ein wenig über 100° verliert es alles hygroskopiſches Waſſer. Wird es allmählig ſtärker erhitzt, ſo ſchmilzt es und zerſetzt ſich hierauf bald, wobei es die Produkte gibt, die überhaupt bei der trockenen Deſtillation thieriſcher Stoffe entſtehen. Als Rückſtand erhält man eine poröſe Kohle, welche an freier Luft ziemlich raſch und ohne Rückſtand verbrennt.

Das Proteïn iſt unauflöslich in Waſſer, Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Beim längeren Kochen mit Waſſer löst es ſich aber zuletzt vollſtändig auf. Das Proteïn verbindet ſich ſowohl mit Baſen als auch mit Säuren. In verdünnten Säuren löst es ſich auf, und bildet damit neutrale, in überſchüſſiger Säure unlösliche oder ſchwer lösliche Verbindungen. Gelbes und rothes Cyaneiſenkalium, Gerbeſäure und Alkalien präcipitiren das Proteïn aus ſeinen Verbindungen mit Säuren. In den alkaliſchen Auflöſungen dieſes Stoffes entſteht nur durch Zuſatz einer Säure ein Niederſchlag.

4075. Concentrirte Salzſäure löst an freier Luft in der Kälte oder beſſer bei ſehr gelinder Wärme das Protein auf, und bildet damit eine ſchöne indigoblaue Flüſſigkeit. Erhitzt man dieſe zum Kochen, ſo ſchwärzt ſie ſich, es ſcheidet ſich daraus eine der Ulminſäure analoge ſchwarze Subſtanz aus und ſalzſaures Ammoniak bleibt aufgelöst.

Wird das Proteïn mit concentrirter Schwefelſäure übergoſſen, ſo ſchwellt es an und bildet eine voluminöſe Gallerte. Wird die Maſſe mit kaltem Waſſer behandelt, ſo nimmt dieſes die überſchüſſige Schwefelſäure auf und hinterläßt eine ſaure zuſammengeſchrumpfte Maſſe, welche beim Trocknen hart wird und ſich weder in Waſſer noch in Alkohol löst. Dieſe Subſtanz wird hingegen von Alkalien gelöst und bildet Verbindungen, welche Mulder mit dem Namen proteïnſchwefelſaure Salze bezeichnet, indem er die vorhergehende Verbindung Proteïnſchwefelſäure nennt. Die Zuſammenſetzung der letzteren wird ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{80}\ H_{60}\ Az_{10}\ O_{12},\ SO_3.$$

Wird in eine Löſung des Proteïns in Eſſigſäure Schwefelſäure getröpfelt, ſo bekommt man einen weißen Niederſchlag, der um die Hälfte weniger Säure enthält. Salzſäure verhält ſich auf dieſelbe Weiſe. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelſäure nimmt das Proteïn eine purpurothe Farbe an.

Das Proteïn wird durch Gerbeſäure präcipitirt. Der Niederſchlag iſt weiß, färbt ſich aber beim Trocknen. Dieſe Verbindung beſteht nach Mulder aus $C_{80}\ H_{60}\ Az_{10}\ O_{12}$, $C_{36}\ H_{16}\ O_{12}$, d. h. aus 1 Atom Proteïn und 1 Gerbeſäure.

Das Proteïn verbindet ſich mit den Alkalien zu auflöslichen

Verbindungen; mit den eigentlichen Metalloxyden bildet es unauflösliche Verbindungen.

Wird das Proteïn bei gelinder Wärme mit überſchüſſigem Kalihydrat behandelt, ſo zerſetzt es ſich unter Entwicklung einer großen Menge Ammoniaks. Wenn die Zerſetzung vollſtändig iſt, ſo findet man das Kali mit Kohlenſäure und Ameiſenſäure verbunden, außerdem enthält die Flüſſigkeit drei beſondere Subſtanzen, die wir ſpäter beſchreiben werden.

Das Proteïn beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

	Mulder. Mittel der Analyſen.	Dumas und Cahours. Mittel der Analyſen.
Kohlenſtoff	55,2	54,94
Waſſerſtoff	7,0	7,10
Stickſtoff.	15,9	15,93
Sauerſtoff	21,9	22,03
	100,0	100,00.

So lange es nicht möglich iſt, das Atomgewicht dieſes Körpers auf eine ſcharfe Weiſe feſtzuſtellen, kann man nur mehr oder minder wahrſcheinliche Formeln annehmen, um ſeine Zuſammenſetzung auszudrücken. Folgende nähert ſich indeſſen am meiſten den Analyſen:

$$C_{80}\ H_{60}\ Az_{10}\ O_{12}.$$

Dieſe Formel hat den Vortheil, zu gleicher Zeit die Zuſammenſetzung einiger Produkte auszudrücken, wovon das Proteïn einen Theil ausmacht. Die Formel $C_{96}\ H_{74}\ Az_{12}\ O_{12}$ ſtimmt auch ſehr gut mit der Analyſe des Proteïns überein, und kann mit jener des Zuckers, Stärkmehls und einiger anderen ternären Hauptſtoffe verglichen werden.

Wird in mit Waſſer vermiſchtes Eiweiß Chlorgas geleitet, ſo bildet ſich bald ein weißer flockiger Niederſchlag, der ſich in der hellgewordenen Flüſſigkeit abſetzt. Derſelbe verliert beim Waſchen nicht den Geruch nach chloriger Säure, den er beſitzt; beim Trocknen im Waſſerbad zieht er ſich zuſammen, indem er Waſſer ausfließen läßt und liefert beim Trocknen eine ſtrohgelbe Subſtanz.

Mulder, welcher dieſe Reaction ſorgfältig ſtudirt hat, glaubt, daß das Chlor eine Zerſetzung des Waſſers bewirke, daß ſich Salzſäure bilde, welche etwas braune Subſtanz aufge-

löst enthält, und chlorige Säure, die ſich mit dem unzerſetzten Proteïn zur Bildung des weißen Niederſchlages verbindet. Dieſer enthält:

Kohlenſtoff	48,8	
Waſſerſtoff	6,2	
Stickſtoff	14,1	
Chlor	6,7	bis 7,4
Sauerſtoff	24,2	
	100,0.	

Man kann aus dieſen Zahlen die Formel:

$$C_{80}\ H_{60}\ Az_{10}\ Ch_{2}\ O_{15}$$

entwickeln, welche ſich in 1 Atom Proteïn und 1 Atom chlorige Säure zerlegen läßt.

Wie auch die Natur dieſer Verbindung, welche Mulder proteïnchlorige Säure genannt hat, ſein möge, dieſelbe iſt ſtrohgelb, fett anzufühlen, unauflöslich in Alkohol und Aether und beinahe unlöslich in Waſſer. In concentrirter Schwefelſäure, Salpeterſäure und Salzſäure löst ſie ſich ohne Färbung auf. Auch von Barytwaſſer wird ſie gelöst.

In Ammoniak iſt ſie unter Entwicklung von Stickſtoffgas löslich. Durch Verdampfen der ammoniakaliſchen Auflöſung erhält man einen in heißem Waſſer löslichen Rückſtand; Alkohol präcipitirt aus dieſer Auflöſung ein gelbes, flockiges, in Waſſer lösliches, in Alkohol und Aether unauflösliches Pulver. In der wäſſerigen Löſung deſſelben entſtehen durch Schwefelſäure, ſalpeterſaures Silberoxyd, eſſigſaures Bleioxyd, Eiſenchlorid und eſſigſaures Kupferoxyd Niederſchläge.

Dieſe Verbindung, welche kein Chlor mehr enthält und von Mulder Oxyproteïn genannt wird, ſcheint zur Formel zu haben: $C_{80}\ H_{60}\ Az_{10}\ O_{15} + H_2O$.

Das Chlor wirkt auch genau auf dieſelbe Weiſe auf das Proteïn des Caseïns der Milch und des Fibrins des Blutes wie auf das des Eiweißes.

Fibrin. Blutfaſerſtoff.

4076. Mit dieſem Namen bezeichnet man einen der feſten Stoffe des Blutes, welcher die Gerinnung des letzteren verurſacht.

Das Fibrin kann leicht erhalten werden, wenn man das Blut beim Austritt aus den Gefäßen mit einem Beſen ſchlägt. Es hängt ſich bald an die Beſenreiſige in Form einer amorphen und faſerigen Maſſe an, während das Blut dann nicht mehr gerinnt. Das vom Beſen abgenommene Fibrin iſt noch roth gefärbt, welche Farbe von dazwiſchenbefindlichem Blut herrührt; wäſcht man es aber hinreichend lange mit Waſſer aus, ſo erhält man es bald farblos oder graulich.

Läßt man das aus der Vene gelaſſene Blut ruhig ſtehen, ſo gerinnt es freiwillig. In dieſem Falle ſchließt das Fibrin, welches dieſe Gerinnung bewirkt, alle Blutkügelchen zwiſchen ſeine Faſern ein. Zerſchneidet man aber den Blutkuchen in dünne Stücke, welche man auf ein Sieb legt und unter einem Waſſerſtrahl fleißig auswäſcht, ſo werden die Kügelchen allmählig zerſtört oder weggewaſchen, während das Fibrin unangegriffen auf dem Siebe zurückbleibt.

Das auf dieſe Weiſe dargeſtellte Fibrin enthält noch Waſſer, fette Stoffe und Salze. Durchs Trocknen bei 120 bis 140° kann man ihm das Waſſer entziehen. Wird es hierauf mit kochendem Alkohol oder Aether behandelt, ſo löſen dieſe die darin enthaltenen fetten Stoffe auf.

Das Fibrin verliert, nachdem es durch Alkohol oder Aether vom Fett, welches es nach der Maceration mit Waſſer immer noch zurückhält, befreit worden iſt, beim Trocknen ungefähr $\frac{3}{4}$ vom Gewicht. Es wird dadurch etwas gelblich, hart und brüchig, erlangt aber erſt Durchſichtigkeit, wenn das Fett daraus vollſtändig ausgezogen iſt. Im Waſſer wird es wieder weich, und erhält ſein früheres Anſehen und beinahe ſein ganzes Gewicht wieder. Es hat weder Geruch noch Geſchmack.

In der Wärme verändert ſich das Fibrin erſt, wenn es ſich zu zerſetzen anfängt; es ſchmilzt dann, bläht ſich ſtark auf, entzündet ſich und brennt mit leuchtender, rußender Flamme, wobei es eine poröſe, glänzende Kohle hinterläßt. Bei der trocknen Deſtillation gibt es die gewöhnlichen Produkte der Deſtillation ſtickſtoffhaltiger organiſcher Stoffe. Die Kohle des Fibrins verbrennt ſchwierig und hinterläßt dabei eine weißlich graue Aſche, welche ungefähr 0,66 bis 1 Procent vom Gewicht des trocknen Fibrins beträgt. Dieſe Aſche reagirt weder ſauer

noch alkaliſch und hinterläßt beim Auflöſen in Salzſäure eine Spur von Kieſelerde. Sie beſteht hauptſächlich aus phosphorſaurem Kalk, etwas phosphorſaurer Magneſia und einer ſehr ſchwachen Spur von Eiſen Die Aſche iſt ſogar niemals eiſenhaltig, wenn das Fibrin gut gereiniget worden iſt. Vor der Verbrennung können die Beſtandtheile der Aſche nicht durch Säuren ausgezogen werden; ſie ſcheinen alſo zur chemiſchen Zuſammenſetzung des Fibrins zu gehören.

Das Fibrin iſt ſowohl in kaltem als auch in warmem Waſſer unauflöslich. Beim verlängerten Kochen mit Waſſer zieht es ſich zuſammen, wird hart und zuletzt zerreiblich. Das während dieſer Veränderung überdeſtillirende Waſſer beſitzt den Geruch und die Eigenſchaften einer ammoniakaliſchen Auflöſung.

Die in der Retorte bleibende Flüſſigkeit wird etwas trübe und enthält eine neue Subſtanz aufgelöst, die ſich auf Koſten des Fibrins gebildet hat. Dieſe filtrirte Flüſſigkeit hinterläßt beim Verdampfen eine feſte, brüchige, ſtrohgelbe Maſſe, welche nach Fleiſchbrühe riecht und ſich in Waſſer wieder löst. Sie geſteht bei keinem Grade der Concentration zu einer Gallerte, und Galläpfelaufguß bringt darin einen Niederſchlag von unzuſammenhängenden Flocken hervor, welche ſich in der Wärme nicht zu einer elaſtiſchen Maſſe vereinigen, wie der durch Leim und Galläpfelaufguß erhaltene Niederſchlag. Die in Waſſer lösliche, ſchmeckende Subſtanz, in welche ſich das Fibrin beim Kochen theilweiſe verwandelt, iſt alſo kein Leim. Sie unterſcheidet ſich davon wirklich durch ihre Zuſammenſetzung ſehr merkbar und nähert ſich eher dem Chondrin. Der unaufgelöst gebliebene Theil des Fibrins hat alle Eigenſchaften dieſes Stoffes verloren; durch Säuren und Alkalien wird er nicht mehr gallertartig und löst ſich auch in Eſſigſäure und Aetzammoniak nicht mehr auf; er beſitzt genau die Zuſammenſetzung und Eigenſchaften des coagulirten Albumins. *)

*) Die Veränderungen, welche das Fibrin beim längeren Kochen mit Waſſer unter Zutritt von Luft erleidet, ſind in neueſter Zeit von Mulder näher ſtudirt worden. Dieſer Chemiker hat gefunden, daß das Fibrin dabei Sauerſtoff aus der Luft aufnimmt und ſich in zwei Produkte umwandelt, wovon er das eine, welches in Waſſer unlöslich iſt, Proteïnbioxyd, und das andere, welches vom Waſſer gelöst wird, Proteïntritoxyd nennt.

Dieſer Verſuch bildet eine ſehr ſcharfe Grenzlinie zwiſchen dem Fibrin und Albumin oder Caseïn, weil nämlich dieſe beiden letzteren Stoffe beim Kochen mit Waſſer ſich nicht ſo zerſetzen. Dieſe Bemerkung muß man im Folgenden nicht außer Acht laſſen, denn das Fibrin kann in vielen Fällen in Maſſe

---

Die Zuſammenſetzung des Proteïnbioxydes wird ausgedrückt durch die Formel $C_{80}\ H_{60}\ Az_{10}\ O_{14}$. Dieſer Körper kann auch aus den Haaren erhalten werden, wenn man dieſe in Kalilauge auflöst, aus der Auflöſung zuerſt durch wenig Säure das Proteïn präcipitirt und dann viel Säure zuſetzt, wodurch das Proteïnbioxyd niedergeſchlagen wird.

Das Proteïntritoxyd hat zur Formel $C_{80}\ H_{60}\ Az_{10}\ O_{15} + H_2\ O$. Es iſt derſelbe Körper, welcher auch durch Behandlung des chlorigſauren Proteïns mit Ammoniak entſteht und von Mulder früher Oxyproteïn genannt worden iſt. Es löst ſich in kaltem Waſſer auf, nicht in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen; ſeine wäſſerige Auflöſung reagirt weder ſauer noch alkaliſch. Es wird aus dieſer Auflöſung präcipitirt durch verdünnte Salpeterſäure, Schwefelſäure, Salzſäure, dreibaſiſche Phosphorſäure, Gerbeſäure, Chlorwaſſer, Sublimat, neutrales und baſiſches eſſigſaures Bleioxyd, ſalpeterſaures Silberoxyd, ſchwefelſaures Zinkoxyd und ſchwefelſaures Eiſenoxyd. Nicht gefällt wird es durch verdünnte Eſſigſäure, durch neutrale Salze von Kali und Natron, dnrch Cyaneiſenkalium, welches ein ſo empfindliches Reagens auf Proteïn iſt, durch Chlorbaryum und Salmiak. Das Proteïntritoxyd löst ſich nach und nach in Kali und Ammoniak. Befreit man ſeine Auflöſung in Ammoniak von überſchüſſigem Ammoniak, ſo erhält man ein neutrales Ammoniakſalz, welches mit neutralen Metalloxydſalzen Verbindungen eingeht.

Die ſogenannte Speckhaut oder Entzündungshaut, welche ſich auf Blut, das bei entzündlichen Krankheiten gelaſſen wird, beim Stehenlaſſen desſelben bildet, beſteht nach Mulder nicht aus Fibrin, wie man bisher geglaubt hat, ſondern größtentheils aus einem Gemenge von Proteïn-Bioxyd und Tritoxyd.

Das Fibrin wird nicht nur beim Kochen mit Waſſer verändert, ſondern im feuchten Zuſtande auch ſchon bei gewöhnlicher Temperatur, wo es ebenfalls nach und nach Sauerſtoff aus der Luft anzieht. Dieſe Veränderung macht es erklärlich, warum das Fibrin bisweilen in Salpeterlöſung unauflöslich iſt, und warum Dumas und Cahours bei den Analyſen dieſes Stoffes ein anderes Reſultat erhalten haben als andere Chemiker.

Ueberläßt man mit Waſſer übergoſſenes Fibrin während der Sommerhitze ſich ſelbſt, ſo findet man es nach Verlauf von acht Tagen vollſtändig verflüſſiget. Die Flüſſigkeit riecht nach faulem Käſe und wird in der Hitze coagulirt. Dieſe Eigenſchaft rührt nach den Beobachtungen von Wurtz von Albumin her, welches man mit Leichtigkeit iſoliren kann, wenn man die mit Waſſer verdünnte und filtrirte Flüſſigkeit mit baſiſch-eſſigſaurem Bleioxyd verſetzt, den Niederſchlag wäſcht und durch kohlenſaures Gas zerlegt. Die übrigen Fäulnißprodukte ſind Kohlenſäure, Eſſigſäure, Butterſäure und Ammoniak. D. Ueberſ.

wirken, und unter gewiſſen Umſtänden hingegen gibt es Erſcheinungen oder Produkte, welche vom Proteïn, das im Fibrin enthalten iſt und daraus frei werden kann, herrühren. Da das Fibrin nahe an 80 Proc. Proteïn geben kann, ſo reicht eine oberflächliche Beobachtung bei weitem noch nicht hin, um zu erfahren, ob die beobachtete Erſcheinung vom Fibrin in Maſſe oder vom daraus entſtehenden Proteïn herrührt.

4077. Das Waſſerſtoffhyperoxyd wird vom noch feuchten Fibrin bald zerſetzt; es wird unter Sauerſtoffgas-Entwicklung in Waſſer verwandelt, ohne daß dabei das Fibrin ſelbſt ſeine Zuſammenſetzung ändert. Iſt die in die Flüſſigkeit gebrachte Menge des Fibrins ſehr groß, ſo findet die Wirkung unter Wärme-Entwicklung ſtatt. Dieſelbe iſt aber dem freien Fibrin nicht eigenthümlich, ſondern wird auch in einem mehr oder minder hohen Grade von einer großen Zahl organiſcher Gewebe verurſacht. Die anderen neutralen ſtickſtoffhaltigen Stoffe üben aber, wenigſtens im freien Zuſtande, dieſe Wirkung nicht aus.

Uebergießt man Fibrin mit concentrirten und kräftig wirkenden mineraliſchen und ſelbſt organiſchen Säuren, ſo ſchwillt es an, wird gallertartig und durchſichtig. Die Salpeterſäure aber macht von dieſer Wirkung eine Ausnahme.

Trocknes Fibrin ſchwillt beim Uebergießen mit concentrirter Schwefelſäure an und verwandelt ſich in eine gelbe Gallerte, die ſich in der überſchüſſigen Säure nicht auflöst. Es wird dabei Wärme frei, welche, wenn man eine zu große Menge behandelt, eine gegenſeitige Zerſetzung beider Körper bewirkt, indem ſich ſchweflige Säure entwickelt und die Maſſe ſchwarz gefärbt wird. In der Kälte aber zerſetzen ſich Säure und Fibrin nicht. Wird die gallertartige ſaure Maſſe mit Waſſer verdünnt, ſo wird das Volumen derſelben augenblicklich geringer als jenes, welches das Fibrin vor der Behandlung mit der Säure hatte.

Wird friſches Fibrin mit Schwefelſäure übergoſſen, die mit der 5 bis 6fachen Gewichtsmenge Waſſers verdünnt iſt, ſo zieht es ſich zuſammen und bildet eine Verbindung von Schwefelſäure mit Fibrin. Die verdünnte Schwefelſäure löst das Fibrin nicht auf, ſie hält nur eine Subſtanz aufgelöst, welche nach Sättigung der Säure weder von Alkalien noch von Cyaneiſenkalium, hingegen von Galläpfeltinctur präcipitirt

wird. Aetzkali entwickelt daraus Ammoniak. Dieſe Reactionen deuten darauf hin, daß dieſe in der Säure aufgelöste Subſtanz jener analog iſt, die beim Kochen des Fibrins mit Waſſer entſteht. Das in der Kälte durch verdünnte Schwefelſäure zuſammengeſchrumpfte Fibrin wird beim Auswaſchen mit Waſſer nach und nach durchſichtig, ſchwillt zu einer Gallerte an und löst ſich endlich vollſtändig in Waſſer auf. Gießt man in dieſe Auflöſung verdünnte Schwefelſäure, ſo wird das Fibrin wieder präcipitirt.

4078. Die Salpeterſäure verbindet ſich mit dem Fibrin, wobei ſie daſſelbe zuſammenzieht und gelb färbt. In der Kälte und bei Anwendung von verdünnter Säure entſtehen daraus zwei Verbindungen. Digerirt man aber Fibrin mit concentrirter Salpeterſäure, ſo entwickelt ſich beſtändig Stickſtoffgas, die Säure wird gelb und das Fibrin verwandelt ſich in eine citronengelbe Maſſe, welche beim Auswaſchen, ohne ſich aufzulöſen, pomeranzengelb wird. Das hauptſächliche Produkt dieſer Reaction iſt die Xanthoproteïnſäure, welche man im reinen Zuſtande nur erhält, wenn man ſie mit Waſſer und dann mit Alkohol kocht, um ſie gänzlich von fetter Subſtanz zu befreien.

Die reine Säure iſt pomeranzengelb, pulverig, geruch- und geſchmacklos, röthet aber doch feuchtes Lackmuspapier. Sie zerſetzt ſich bei der Deſtillation, und gibt ammoniakaliſche Produkte, ein ſtinkendes Oel und als Rückſtand eine leicht einzuäſchernde Kohle. Von kaltem Waſſer wird ſie nicht aufgelöst. Kochendes Waſſer löst ein wenig davon auf, ſcheidet dieſes aber beim Erkalten wiederum aus.

Die Xanthoproteïnſäure ſcheint ſich mit den Säuren zu verbinden. Mit den Alkalien bildet ſie dunkelrothe auflösliche Salze, woraus ſie durch irgend eine Mineralſäure wieder unverändert präcipitirt wird. Beim Kochen mit überſchüſſigem Aetzkali zerſetzt ſie ſich ganz, aber die dabei entſtehenden Produkte ſind noch nicht unterſucht worden.

Die freie Säure beſteht nach Mulder aus:

C_{68}	2597,6	51,65
H_{52}	325,0	6,45
Az_{8}	708,0	14,07
O_{14}	1400,0	27,83
	5030,6	100,00.

Bei der Analyſe des bei 130° getrockneten Baryt- und Bleiſalzes hat dieſer Chemiker Zahlen erhalten, welche ihn zur Annahme folgender Formeln für die Zuſammenſetzung dieſer Salze geführt haben:

$$C_{68}\ H_{50}\ Az_{8}\ O_{13},\ BaO.$$
$$C_{68}\ H_{48}\ Az_{8}\ O_{12},\ PbO.$$

Die freie Säure würde demnach 2 Atome Waſſer enthalten.

Die neutralen xanthoproteïnſauren Salze ſind pomeranzengelb, die ſauren mehr oder weniger roth. Die auflöslichen Salze werden durch unmittelbares Auflöſen der Säure in den Auflöſungen der Baſen und Verdampfen im luftleeren Raume erhalten. Die unauflöslichen Salze bekommt man durch doppelte Zerſetzung. Keines dieſer Salze iſt kryſtalliſirbar.

Leitet man in eine Auflöſung des xanthoproteïnſauren Ammoniaks Chlorgas, ſo entfärbt ſich die rothe Flüſſigkeit, und es fallen gelblichweiße Flocken nieder, welche beim Trocknen bei 100° citronengelb werden. Mulder betrachtet dieſelben als eine Verbindung von 1 Atom chloriger Säure mit 2 Atomen Xanthoproteïnſäure, und drückt ihre Zuſammenſetzung aus durch die Formel: $2(C_{68}\ H_{48}\ Az_{8}\ O_{12},\ H_{2}O) + Ch_{2}\ O_{3}$. Wird dieſe Verbindung in Ammoniak gelöst, ſo entwickeln ſich Stickgas, und man erhält eine Löſung von Salmiak und xanthoproteïnſaurem Ammoniak. Verdampft man zur Trockne, löst den Salmiak in Alkohol und erwärmt das zurückbleibende xanthoproteïnſaure Ammoniak bei 140°, ſo entweicht Ammoniak nebſt Waſſer und es bleibt die Xanthoproteïnſäure von der Formel $C_{68}\ H_{50}\ Az_{8}\ O_{13}$ als pomeranzengelbes Pulver zurück.

4079. Die Phosphorſäure mit 1 Atom Waſſer übt auf das Fibrin eine ganz ähnliche Wirkung aus, wie die concentrirte Schwefelſäure. In Phosphorſäure mit 3 Atomen Waſſer ſchwillt das Fibrin zu einer Gallerte an, welche aber in Waſſer löslich iſt, ohne daß ein Ueberſchuß von Säure ſie wieder daraus präcipitirt, oder ihre Auflöslichkeit vermindert.

Concentrirte Eſſigſäure durchnäßt das Fibrin ſogleich und verwandelt es in eine farbloſe Gallerte, die ſich in warmem Waſſer leicht auflöst, beſonders wenn das Fibrin von einem jungen Thiere iſt, denn in dieſer Beziehung beobachtet man

einen weſentlichen Unterſchied zwiſchen dem Fibrin eines Kalbes und dem eines Ochſen. Wird die Auflöſung bei gelinder Wärme verdampft, ſo bedeckt ſie ſich mit einem Häutchen und bekommt das Anſehen einer Gallerte, die beim Eintrocknen den größten Theil der Eſſigſäure verliert, wobei das Fibrin undurchſichtig und in kaltem wie in warmem Waſſer unlöslich zurückbleibt. Wird die Auflöſung des Fibrins in Eſſigſäure mit einer anderen Säure vermiſcht, ſo entſteht ein Niederſchlag, der eine Verbindung der neuen Säure mit Fibrin iſt. Wird hingegen ein ätzendes Alkali zur Auflöſung geſetzt, ſo präcipitirt ſich das Fibrin zuerſt, löst ſich aber dann bei Zuſatz von überſchüſſigem Fällungsmittel wieder auf.

In concentrirter Salzſäure ſchwillt das Fibrin ſehr bald zu einer Gallerte an, die ſich nach und nach zu einer dunkelblauen Flüſſigkeit auflöst. Es entwickelt ſich hierbei kein Gas. Wird die blaue Flüſſigkeit mit Waſſer verdünnt, ſo entſteht darin ein weißer Niederſchlag, welcher eine Verbindung von Fibrin mit Salzſäure iſt. Dieſe wird gallertartig, wenn man die überſchüſſige Säure durch Auswaſchen mit Waſſer daraus entfernt, löst ſich dann in Waſſer auf und präcipitirt ſich bei Zuſatz von Salzſäure wieder aus der Flüſſigkeit. Die mit Waſſer verdünnte blaue Flüſſigkeit behält die blaue Farbe, nachdem man davon den Niederſchlag durch Filtration geſchieden hat. Auf Zuſatz einer neuen Menge Waſſers entſteht darin kein Niederſchlag mehr. Sättiget man die Säure mit Ammoniak, ſo verſchwindet die Farbe, und bei Zuſatz von überſchüſſigem Ammoniak nimmt die Flüſſigkeit eine gelbe Färbung an.

4080. Ganz andere Erſcheinungen werden beobachtet, wenn man ſehr verdünnte Salzſäure auf feuchtes Fibrin wirken läßt.

Nimmt man nämlich nach der Angabe von Sandras und Bouchardat Fibrin, welches durch Schlagen des Blutes erhalten worden iſt, oder ein Stück eines Muskels und legt es in die zehnfache Gewichtsmenge einer Flüſſigkeit, welche 0,634 Grammen Salzſäure auf 1 Liter Waſſers enthält, ſo beobachtet man, daß das Fibrin nach ungefähr zwölfſtündiger Berührung bei gewöhnlicher Temperatur anſchwillt, ſich ausdehnt und gallertartig wird. Verdünnt man die Gallerte mit deſtillirtem Waſſer und ſammelt ſie auf einem Filtrum, ſo geht

eine Flüſſigkeit durch, welche die größte Analogie mit der bei der Verdauung des Fibrins entſtehenden Flüſſigkeit hat. Die erſtere wie die zweite gerinnt in der Hitze, in beiden entſteht durch Cyaneiſenkalium ein Niederſchlag und, was ſonderbar iſt, auch durch Salzſäure bildet ſich in beiden ein Niederſchlag, der ſich in überſchüſſiger Salzſäure nicht auflöst.

Durch dieſe Verſuche ſcheint alſo bewieſen zu ſeyn, daß die Salzſäure das auflöſende Agens für Fibrin bei der Verdauung ſei. Bouchardat und Sandras haben dieß nämlich angenommen, allein neuere Unterſuchungen von Doctor Blondlot haben uns gelehrt, daß der Magenſaft nicht immer freie Salzſäure enthält, daß die darin vorhandene ſaure Subſtanz manchmal ſaurer phosphorſaurer Kalk iſt und daß die Verdauung im Magen nur mit Beihülfe einer ſtickſtoffhaltigen, dem Diaſtas analogen Subſtanz von beſonderer Natur vor ſich geht, welche nach Art der Fermente zu wirken ſcheint. Dieſe Subſtanz, welche ganz vor kurzem von Payen iſolirt worden iſt, und welcher dieſer Chemiker den Namen Gasteras, Gasterase, gegeben hat, kann wirklich in ſehr geringer Menge eine beträchtliche Quantität Nahrungsmitel von fibrinartiger Natur auflöſen. *)

Ich will bei dieſer Gelegenheit das Reſultat einiger Verſuche mittheilen, welche ich mit Cahours über die auflöſende Wirkung verſchiedener und ſehr verdünnter Säuren auf das Fibrin angeſtellt habe. Wir haben erkannt, daß Waſſer, welches $\frac{1}{1000}$ Chlor- oder Bromwaſſerſtoffſäure enthielt, die Eigenſchaft beſaß, das Fibrin aufzuſchwellen, ſelbſt wenn dieſes lange mit Alkohol in Berührung oder vollkommen getrocknet war, und es in eine voluminöſe und durchſcheinende Gallerte zu verwandeln, ohne jedoch deſſen Auflöſung zu bewirken. Binnen 48 Stunden hatte ſich nichts aufgelöst, ſetzt man aber zur ſalzſauren Flüſſigkeit einige Tropfen Magenſaftes, ſo ſieht man das Fibrin in höchſtens 2 bis 3 Stunden bei einer Temperatur von 14 bis 15° vollkommen verſchwinden. Wird die Temperatur bis auf 35 oder 36° erhöht, ſo geht die Auflöſung noch ſchnel-

*) Payens Gaſteras iſt der Hauptſache nach offenbar nichts anderes als das Pepſin der deutſchen Phyſiologen und Chemiker, wovon im VI. Bande, S. 370 gehandelt worden iſt. D. Ueberſ.

ler vor ſich. Dieſelbe Wirkung wird auch durch Lab hervorgebracht.

Waſſer, welches $\frac{1}{1000}$ ſeines Gewichtes Eſſigſäure enthält, ſchwillt das Fibrin auf und macht es wohl etwas durchſichtig, allein es wirkt viel langſamer als die vorhergehenden Säuren. Um die Auflöſung des Fibrins zu bewerkſtelligen, muß man noch einige Tropfen Magenſaftes hinzuſetzen, aber zur vollſtändigen Auflöſung bedarf es wenigſtens 30 bis 40 Stunden.

Phosphorſäure mit 3 Aequivalenten Waſſer verhält ſich auf ähnliche Weiſe, wenn ſie ſehr verdünnt iſt.

Schwefelſäure hingegen ſcheint keine Wirkung auszuüben.

Die Flüſſigkeit, welche das auf ſolche Weiſe veränderte Fibrin enthält, giebt beim Abdampfen eine gelblich weiße, gummiartige, in kaltem Waſſer lösliche, in der Hitze nicht gerinnbare Subſtanz, welche aus der wäſſerigen Auflöſung durch Salpeterſäure, Phosphorſäure, Schwefelſäure, Salzſäure ꝛc. und auch durch Alaun und Gerbeſtoff präcipitirt wird.

Es iſt bemerkenswerth, daß dieſe bei 120° im luftleeren Raume getrocknete Subſtanz bei der Analyſe Zahlen gibt, welche zu beweiſen ſcheinen, daß ſie aus dem Proteïn, dem Radikal aller dieſer Stoffe, durch Aufnahme einer gewiſſen Menge Waſſerſtoffs und Sauerſtoffs in dem zur Waſſerbildung nöthigen Verhältniſſe entſtehe.

Man muß alſo annehmen, daß das Fibrin unter dieſen Einflüſſen ſich in Ammoniak und Proteïn trenne. Erſteres ſättiget die Säuren, während das Proteïn ſich der Elemente des Waſſers bemächtiget.

Das Fibrin verbindet ſich auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft mit beiden Ferrocyanwaſſerſtoffſäuren. Vermiſcht man eine Auflöſung des Fibrins in Eſſigſäure mit einer Auflöſung des gelben Ferrocyankaliums, ſo entſteht ein weißer, anfangs ſich wieder auflöſender, bald aber bleibender Niederſchlag.

Verdünnte Säuren löſen dieſen Niederſchlag nicht auf, aber Alkalien, ſelbſt Ammoniak, zerſetzen ihn. Sie verbinden ſich mit der Ferrocyanwaſſerſtoffſäure, und das Fibrin, welches zuerſt gallertartig wird, löſt ſich dann auf.

Die Auflöſung des Fibrins in Eſſigſäure gibt mit rothem Cyaneiſenkalium einen citronengelben Niederſchlag, der anfangs wieder verſchwindet und in Waſſer viel löslicher als der vorhergehende iſt.

4081. Das Fibrin löst ſich in Aetzkalilauge, ſelbſt wenn dieſe ſehr verdünnt iſt, auf. Es ſchwillt zuerſt beträchtlich an und bekommt das Anſehen einer Gallerte, welche bei einer Temperatur von 50 bis 60° ſich allmählig zu einer gelblichen, etwas trüben, durchs Filtriren klar werdenden Flüſſigkeit auflöst. Säuren, wie z. B. Eſſigſäure oder Salzſäure entwickeln aus der Flüſſigkeit, beſonders wenn ſie noch warm iſt, Schwefelwaſſerſtoff. Wird die alkaliſche Flüſſigkeit in ein ſilbernes Gefäß gegoſſen, ſo wird dieſes durch Bildung einer leichten Schichte Schwefelſilbers bald geſchwärzt. Das Fibrin kann das Alkali ſo vollſtändig ſättigen, daß die Flüſſigkeit die alkaliſche Reaction ganz verliert; man muß aber hierzu das überſchüſſige Alkali mit Eſſigſäure ſättigen und von dieſer noch ſo viel hinzufügen, daß ſich ein Theil des Fibrins niederſchlägt. In dieſer Verbindung iſt jedoch nur eine geringe Menge Kali vorhanden. Dieſelbe beſitzt einige Eigenſchaften des flüſſigen Albumins; beim Trocknen verwandelt ſie ſich in eine blaßgelbe, durchſichtige, geſprungene Maſſe, welche man lange unverändert aufbewahren kann. In Waſſer ſchwillt ſie zu einer Gallerte an, und löst ſich dann beim Erwärmen in einer größeren Menge Waſſers auf. In dieſer Auflöſung entſtehen durch Säuren Niederſchläge, wovon der durch Eſſigſäure gebildete Niederſchlag merklich dieſelbe Zuſammenſetzung wie das Fibrin beſitzt. Dieſe Subſtanz ſcheint alſo unter dieſen Umſtänden keine Veränderung erlitten zu haben. Der Niederſchlag wird wieder aufgelöst durch überſchüſſige Eſſigſäure und Phosphorſäure mit 3 Atomen Waſſer.

Wird das Fibrin, ſtatt mit verdünnter Aetzlauge, mit concentrirter Kalilauge bei gelinder Wärme digerirt, ſo entwickelt ſich Ammoniak, und das Fibrin verwandelt ſich in Proteïn, welches mit dem Kali verbunden bleibt. Säuren präcipitiren aus dieſer Auflöſung das Proteïn, welches nicht mehr fähig iſt, mit Eſſigſäure eine Gallerte zu bilden und ſich in dieſer Säure aufzulöſen.

Aetzammoniak verhält ſich nach Berzelius zum Fibrin auf dieſelbe Weiſe wie Aetzkali, nur iſt die Einwirkung langſamer und die Zerſetzung der Subſtanz kaum merklich.

4082. Salpeterſaures Kali und ſchwefelſaures Natron verhindern die Gerinnung des Blutes, wenn ſie, während dieſes aus dem Körper des Thieres fließt, hinzugeſetzt werden. Nach Arnold löst ſich das noch feuchte Fibrin in einer concentrirten Salmiaklöſung auf.

Dieſe Eigenſchaften haben in den letzten Jahren eine ſehr intereſſante Erörterung veranlaßt. Berzelius hat ſchon lange behauptet, daß die eiweißartigen Stoffe eine gleiche Zuſammenſetzung haben und wahrſcheinlich als iſomeriſch angeſehen werden müßten. Dieſe Identität der Zuſammenſetzung des Albumins, Fibrins und Caseïns war wirklich ſchon als ſehr wahrſcheinlich anerkannt, als Denis einige Verſuche bekannt machte, welche geeignet ſind, dieſe gleiche Zuſammenſetzung außer Zweifel zu ſetzen.

Nach Denis bildet das Fibrin, wenn es in Waſſer aufgelöst wird, welches einige Neutralſalze enthält, eine Flüſſigkeit, die alle Eigenſchaften des flüſſigen Albumins beſitzt. Nur muß man zum Gelingen der Auflöſung Fibrin aus freiwillig geronnenem Venenblut nehmen. Der in dünne Stücke zerſchnittene und bis zum vollſtändigen Auswaſchen des Fibrins mit Waſſer erſchöpfte Blutkuchen löst ſich leicht und vollſtändig in dieſen Salzauflöſungen auf. Das durch Schlagen erhaltene Fibrin hingegen, und beſonders jenes aus arteriellem Blut wird ſehr unvollkommen oder gar nicht aufgelöst.

Die zur Bewerkſtelligung dieſer Auflöſung geeignete Flüſſigkeit muß auf folgende Weiſe bereitet werden:

Feuchtes Fibrin	150
Salpeter	50
Aetznatron	3
Waſſer	300.

Dieſes Gemenge läßt man bei 36 bis 40° C. digeriren.

Man erhält auf dieſe Weiſe eine Flüſſigkeit, welche in der Hitze wie flüſſiges Albumin gerinnt.

Es iſt ganz augenſcheinlich, daß wenn man aus Fibrin eine ſehr große Menge Albumins oder Proteïns gewinnen kann,

dieſes Proteïn die Form des flüſſigen Albumins in einer Auflöſung von Neutralſalzen ungehindert anzunehmen im Stande iſt. Der Verſuch von Denis iſt deßhalb für den Phyſiologen nicht minder wichtig.

Allein derſelbe beweist nicht die abſolute Identität des Fibrins und Albumins, welche wegen der Zuſammenſetzung dieſer beiden Körper und wegen ihrer Eigenſchaften nicht anzunehmen geſtattet iſt.

Wird eine Auflöſung des Fibrins in Kali mit Metallſalzlöſungen vermiſcht, ſo coagulirt ſie; der ſich bildende Niederſchlag iſt eine Verbindung des Fibrins mit Metalloxyd und zugleich auch mit einer gewiſſen Menge des Metallſalzes, wenn dieſes im Ueberſchuß zugeſetzt worden iſt. Einige dieſer Niederſchläge werden von Kalilauge aufgelöst. Vermiſcht man eine neutrale Auflöſung des Fibrins in Kali mit Queckſilberchloridlöſung in Ueberſchuß, ſo entſteht ein gallertartiger Niederſchlag von ſchwach graulicher Farbe, der nach dem Auswaſchen und Trocknen durchſichtig wird und keine Aehnlichkeit mit einer Verbindung des Fibrins mit Queckſilberchlorür hat.

Von den vegetabiliſchen Subſtanzen verbindet ſich der Gerbeſtoff mit dem Fibrin, welches derſelbe ſowohl aus ſauren als auch aus alkaliſchen geſättigten Auflöſungen präcipitirt; wird Gerbeſtoff mit feuchtem Fibrin zuſammengebracht, ſo vereiniget er ſich damit zu einer harten feſten, nicht verfaulbaren Maſſe.

4083. Die Zuſammenſetzung des Fibrins iſt in den letzten Jahren der Gegenſtand vieler Unterſuchungen geweſen. Die von den verſchiedenen Chemikern bei dieſen Analyſen erhaltenen Reſultate können mit wenigen Worten ausgedrückt werden. Nach Mulder und Liebig wäre das Fibrin in Beziehung auf die elementare Zuſammenſetzung mit dem Albumin und Caseïn beinahe oder ganz gleich. Nach meinen und Cahours Analyſen enthält es hingegen etwas mehr Stickſtoff und etwas weniger Kohlenſtoff. Auf folgender Tabelle iſt das Reſultat der letzteren Analyſen zuſammengeſtellt.

Fibrin.	Aus Schafsblut.	Aus Kalbsblut.	Aus Ochſenblut.	Aus Pferdeblut.	Aus Hundsblut.	Aus dem Blute eines $2\frac{1}{2}$ Monate lang mit Fleiſch gefütterten Hundes.	Aus dem Blute eines $2\frac{1}{2}$ Monate lang mit Brod gefütterten Hundes.	Aus Menſchenblut.
Kohlenſtoff	52,8	52,5	52,7	52,67	52,74	52,77	52,57	52,78
Waſſerſtoff	7,0	7,0	7,0	7,00	6,92	6,95	7,07	6,96
Stickſtoff	16,5	16,5	16,6	16,63	16,72	16,51	16,55	16,78
Sauerſtoff	23,7	24,0	23,7	23,70	23,62	23,77	23,81	23,48
	100,0	100,0	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Außerdem hat Mulder in dieſer Subſtanz **0,36** Procent Schwefel und **0,33** Proc. Phosphor gefunden.

4084. Ueberblicken wir nun die geſammten Eigenſchaften des Fibrins, ſo iſt es augenſcheinlich, daß durch keine derſelben erklärt werden kann, in welchem Zuſtande ſich dieſer Stoff im Blute befinde. Bis jetzt konnte das Fibrin durch kein Mittel in den natürlichen Zuſtand verſetzt werden. Das Blut enthält nämlich flüſſiges und freiwillig gerinnendes Fibrin. Alles läßt vermuthen, daß dieſer Blutfaſerſtoff nicht aufgelöſt, ſondern nur in einem Zuſtande außerordentlicher Vertheilung vorhanden ſey, der ſo lange dauert, als die Flüſſigkeit ſich noch in Bewegung befindet, aber in der ruhigen Flüſſigkeit in Folge einer Neigung der Fibrintheilchen, ſich zu einem faſerigen oder membranartigen Gewebe zu vereinigen, beinahe plötzlich aufhört.

Salpeter, ſchwefelſaures Natron, ꝛc. verzögern oder verhindern, wenn ſie zum Blute geſetzt werden, deſſen Gerinnung aus demſelben Grunde, aus welchem ſie das Fibrin zu verflüſſigen vermögen. Dieſe Wirkung ſcheint aber von einer Zerſtörung des Fibrins und Theilung ſeiner Elemente, wodurch ſie in Proteïn, Chondrin und Ammoniak verwandelt würden, begleitet zu ſeyn.

Es entſteht nun eine andere ſehr wichtige Frage.

Woher entſteht das Fibrin? Wie bildet es ſich? Ohne Zweifel entſteht es aus dem Proteïn und bildet ſich durch eine theilweiſe Oxydation dieſes Produktes. Man kann ſich in der

That leicht überzeugen, daß das Proteïn durch eine theilweiſe Verbrennung Fibrin bilden könne. Folgende Berechnung läßt über dieſen Gegenſtand keinen Zweifel.

Wenn man vier Atome Proteïn annimmt, ausgedrückt durch: $C_{384}\ H_{296}\ Az_{48}\ O_{60}$ = 4 Atom. Proteïn, wovon
verbrennen $C_{18}\ H_{8}$,
ſo bleiben $C_{366}\ H_{288}\ Az_{48}\ O_{60}$ = Fibrin. Nimmt man
hinweg $H_{2}\ Az_{2}$, welche mit H_4 Ammoniak bilden, und fügt hinzu O_{2}, von der Zerſetzung des Waſſers,
ſo hat man $C_{366}\ H_{286}\ Az_{46}\ O_{62}$. Davon
abgezogen $C_{288}\ H_{222}\ Az_{36}\ O_{45}$ = 3 At. Proteïn,
bleiben $C_{78}\ H_{64}\ Az_{10}\ O_{17}$ = Chondrin.

Das Proteïn kann alſo durch eine theilweiſe Verbrennung Fibrin liefern, welches ſeinerſeits unter dem Einfluß des kochenden Waſſers oder der Verdauungskraft ſich in Ammoniak, Proteïn und Chondrin zu verwandeln im Stande wäre.

Ich muß ausdrücklich bemerken, daß ich durch Aufſtellung dieſer Formeln nicht die Abſicht gehabt habe, ſie als durchaus richtig zu geben, ſondern nur als geeignet, die Erſcheinungen zu verſinnlichen.

Wenn dieſe Art, das Fibrin zu charakteriſiren, durch weitere Unterſuchungen im Allgemeinen beſtätiget würde, ſo wäre es nicht mehr überraſchend, das Fibrin unter vielen Umſtänden neben dem Albumin auftreten zu ſehen.

Das Fibrin kommt in der That nicht nur im Blute, ſondern auch im Fleiſche der Thiere vor. Ich habe es im Kleber der Cerealien nachgewieſen. V a u q u e l i n hat es im Milchſafte von **Carica Papaya** und B o u ſ ſ i n g a u l t im Milchſafte des Kuhbaumes beobachtet.

Da alle dieſe Produkte gleichzeitig Albumin enthalten und außerdem der Herd einer mehr oder minder lebhaften Verbrennung ſind, ſo kann darin das Fibrin durch eine langſame und theilweiſe Verbrennung des Proteïns entſtehen.

Albumin. Eiweißſtoff.

4085. Das Albumin iſt Proteïn, welches auf eine noch ſehr unbekannte Art mit einigen Spuren von Schwefel und

Phosphor verbunden iſt. Seine Zuſammenſetzung und Eigenſchaften ſind alſo jenen des Proteïns ſehr ähnlich.

Man kennt das Albumin in zwei wohl verſchiedenen Formen: flüſſig und mit Waſſer in allen Verhältniſſen miſchbar, wie es im Blute, Eiweiß, ꝛc. vorkommt; und feſt und im Waſſer ganz unlöslich, wie man es im gekochten Eiweiß und in dem in der Hitze geronnenen Blute beobachtet.

Man hat das gekochte oder coagulirte Albumin oft für Fibrin gehalten, allein dieſe Verwechslung kann nicht lange dauern, wenn man die Subſtanz mit kochendem Waſſer behandelt, indem dieſes auf das Albumin wirklich keine Wirkung hat. *)

Im aufgelösten Zuſtande findet ſich das Albumin im Blutſerum, wo es mit Natronſalzen mit überſchüſſiger Baſis gemiſcht iſt. Man nimmt an, daß es mit dieſer eine Art ſalziger Verbindung bilde, indeſſen iſt es durch dieſes Natron allein nicht aufgelöst, denn man kann das Alkali genau mit Eſſigſäure ſättigen, ohne daß das Albumin präcipitirt oder unauflöslich werde; die Flüſſigkeit trübt ſich zwar, aber nur ſehr ſchwach. **)

*) Dieſer Unterſchied des Fibrins vom Albumin iſt nicht ganz richtig, denn nach Mulder verwandelt ſich auch das Albumin beim fortgeſetzten Kochen theilweiſe in Proteïntritoxyd, welches ſich in Waſſer löst. Das dabei ungelöst bleibende iſt unverändertes Albumin, während es bei Fibrin aus Proteïnbioxyd beſteht. D. Ueberſ.

**) Vor kurzer Zeit iſt es Wurtz auf folgende Weiſe gelungen, dem Albumin alle Beimengungen zu entziehen, ohne dadurch ſeine Löslichkeit in Waſſer zu verändern:

Eiweiß wird in ſeinem doppelten Volumen Waſſer zertheilt und, um die Zellhäute abzuſcheiden, durch Leinwand filtrirt. In die filtrirte Flüſſigkeit gießt man ein wenig baſiſch eſſigſaures Bleioxyd, welches einen reichlichen Niederſchlag hervorbringt. Einen Ueberſchuß des Bleiſalzes muß man vermeiden, weil ſich ſonſt der Niederſchlag auflöſen würde. Der ausgewaſchene Niederſchlag wird in Waſſer zu einem feinen Brei vertheilt und durch kohlenſaures Gas zerlegt. Man filtrirt die Flüſſigkeit, welche das freigewordene Albumin aufgelöst enthält, durch ein mit Säure ausgewaſchenes Filtrum, um das kohlenſaure Bleioxyd und einen albuminöſen Niederſchlag zu entfernen. Um aus dem filtrirten Albumin noch vorhandene Spuren von Bleioxyd zu entfernen, ſetzt man einige Tropfen Schwefelwaſſerſtoffwaſſer hinzu und erhitzt vorſichtig auf 60°, wo mit den erſten Flocken des ſich abſcheidenden Albumins auch das Schwefelblei abgeſchieden wird. Man filtrirt wieder und dampft die farbloſe Flüſſigkeit in einer flachen Schale bei 50° ein, wodurch das reine lösliche Albumin im feſten Zuſtande erhalten wird.

Man hält gewöhnlich das Albumin des Blutſerums und jenes aus Eiweiß für einerlei. Sind dieſe beiden Subſtanzen identiſch, und ſind ſie auch mit dem Albumin gleich, welches man in den Pflanzen antrifft? Dieſe Frage iſt auf eine entſcheidende Weiſe ſchwierig zu beantworten; übrigens beſtehen nach einigen Chemikern zwiſchen dieſen Stoffen deutliche Unterſchiede. So z. B. coaguliren nach Chevreul Aether und Terpenthinöl das Eiweiß, während ſie nach Gmelin und Tiedemann im Blutſerum nichts Aehnliches bewirken.

Setzt man eine concentrirte Albuminlöſung der Wirkung der Hitze aus, ſo beobachtet man, daß ſie bei 63 bis 65° opalescirend wird; bei 75° iſt die Gerinnung vollſtändig, und das Albumin bekommt die Härte des gekochten Eiweißes. Dieſe Erſcheinung findet in offenen und geſchloſſenen Gefäßen ſtatt, weßhalb man mit Chevreul annehmen muß, daß das geronnene Eiweiß die nämliche Menge Waſſers enthält wie das gewöhnliche.[*]

L. Gmelin hat zuerſt beobachtet und Wöhler ſpäter beſtätiget, daß wenn man gekochtes Eiweiß mit Waſſer in einer zugeſchmolzenen ſehr ſtarken Glasröhre bis auf 150° erhitzt und die Temperatur allmählig erhöht, das Albumin ſich zuletzt auflöst und eine Flüſſigkeit bildet, welche nicht mehr die Eigenſchaft beſitzt, zu gerinnen.

Wendet man ſtatt einer concentrirten Albuminlöſung eine verdünnte Flüſſigkeit an, und erhitzt ſie bis auf 75°, ſo ſcheint die Gerinnung, obwohl ſie wirklich ſtatt findet, nicht einzutreten. Man muß, damit ſie merkbar werde, die Flüſſigkeit bis zum Sieden erhitzen und ſie einige Zeit lang bei dieſer Temperatur erhalten. Obgleich das Albumin viel ſchwerer als

---

Die Auflöſung des reinen Albumins in Waſſer und das coagulirte Albumin zeigen eine ſchwache ſaure Reaction. Erhitzt man letzteres gelinde mit einfach- oder doppelt kohlenſaurem Natron, ſo verbindet es ſich mit dem Natron unter Austreibung der Kohlenſäure. Die Subſtanz iſt nach dem Auswaſchen völlig neutral, hinterläßt aber beim Verbrennen einen ſtarken alkaliſchen Rückſtand.

Erhitzt man die Auflöſung des reinen Albumins bis auf 59,5, ſo beginnt ſie ſich zu trüben; bei 61 bis 63° bilden ſich Flocken in der Flüſſigkeit, und bei einer etwas höheren Temperatur geſteht das Ganze zu einer Maſſe. Die Löſung des reinen Albumins verhält ſich alſo in der Hitze wie gewöhnliches Eiweiß.

D. Ueberſ.

Waſſer iſt, ſo ſammelt es ſich in dieſem Falle doch auf der Oberfläche als Schaum an, indem es durch die Luftblaſen, welche ſich in der Flüſſigkeit entwickeln und vom feſt werdenden Albumin eingeſchloſſen werden, ſpecifiſch leichter gemacht wird. Die Bildung dieſes Netzes von feſtem Albumin, dieſes beweglichen Filtrums, welches ſich von allen Punkten der Flüſſigkeit auf die Oberfläche begiebt, erklärt die Anwendung albuminöſer Stoffe zum Klären gewiſſer Flüſſigkeiten.

Nach Boſtock coagulirt eine Miſchung von 1 Theil Albumin und 10 Theilen Waſſer nicht, ſondern wird milchig; und eine Miſchung von 1 Theil Albumin und 1000 Theilen Waſſer wird beim Kochen noch deutlich opalescirend.

4086 Das flüſſige Albumin wird durch Alkohol coagulirt, und das dabei entſtehende Coagulum befindet ſich genau in dem nämlichen Zuſtand wie das beim Kochen ſich bildende. Aether und Terpenthinöl bringen dieſelbe Wirkung, aber langſamer hervor.

Chlor präcipitirt das Albumin als eine weiße unlösliche Verbindung, welche die Elemente des Proteïns und der chlorigen Säure enthält. Brom verhält ſich auf gleiche Weiſe.

Die Säuren bilden im Allgemeinen mit dem Albumin unauflösliche Verbindungen. Die Phosphorſäure mit 1 Atom Waſſer, Salpeterſäure und Schwefelſäure ſtehen in dieſer Beziehung oben an. Die verdünnte Salpeterſäure bildet mit dem Albumin einen ſo unauflöslichen Niederſchlag, daß man damit Spuren dieſes Stoffes erkennen kann.

Nimmt man ſtatt gewöhnlicher Salpeterſäure höchſt concentrirte und trockenes Albumin, ſo wird dieſes unter Bildung eines gelben Körpers, der Xanthoproteïnſäure enthält, zerſtört. Dabei bildet ſich unter Entwicklung von Stickgas auch Kleeſäure und Ammoniak.

Die Phosphorſäure mit einem Aequivalent Waſſer bildet in der Auflöſung des Albumins einen reichlichen Niederſchlag. Phosphorſäure mit 3 Atomen Waſſer erzeugt hingegen darin keinen Niederſchlag und kann ſogar die durch das erſte Hydrat entſtandene Fällung wieder auflöſen.

Die verdünnte Schwefelſäure bildet mit dem Albumin einn reichlichen flockigen Niederſchlag; nimmt man concentrirte Säure

in Ueberſchuß, ſo reicht die bei Berührung des Waſſers mit der Säure frei werdende Wärme hin, um das Albumin zu coaguliren.

Die Eſſigſäure bildet bei einem beſtimmten Concentrationsgrad mit dem Albumin eine gallertartige Verbindung, welche ſich in überſchüſſig zugeſetzter Säure auflöst und ebenfalls in Waſſer löslich iſt.

Verdünnte Salzſäure bildet in albuminhaltigen Flüſſigkeiten auch einen Niederſchlag, aber dieſes Reagens iſt weniger empfindlich als Salpeterſäure und das erſte Hydrat der Phosphorſäure. Die concentrirte Salzſäure löst das Albumin bei gelinder Wärme auf und gibt damit, wie mit allen proteïnhaltigen Stoffen, unter Bildung von Salmiak und humusſaurem Ammoniak eine ſchön violettblaue Flüſſigkeit. *)

Die Baſen wirken, je nach ihrer Concentration und nach der Temperatur auf verſchiedene Weiſe auf das Albumin

Vermiſcht man eine concentrirte Albuminlöſung in der Kälte mit concentrirter ätzender Kali- oder Natronlauge, ſo bildet ſich eine Verbindung, die ſogleich zu einer zitternden gallertartigen Maſſe geſteht. Beim Verdünnen der Maſſe mit Waſſer löst ſie ſich auf, und beim Verdampfen bei gelinder Wärme bilden ſich auf der Oberfläche der Flüſſigkeit Häutchen, die jenen auf der Oberfläche der Milch entſtehenden ähnlich ſind.

---

*) Man hat bisher die Niederſchläge, welche in einer Auflöſung des Albumins durch Säuren entſtehen, für Verbindungen der letzteren mit Albumin gehalten, allein aus neueren Verſuchen von Hruſchauer über das Verhalten der Schwefelſäure zu Albumin ſcheint hervorzugehen, daß es ſolche Verbindungen nicht gibt, indem der durch Schwefelſäure in einer Albuminlöſung bewirkte Niederſchlag bei gehörig fortgeſetztem Auswaſchen alle Schwefelſäure verliert und dann nur mehr aus geronnenem Albumin beſteht.

Auch über das Verhalten der Salpeterſäure und Salzſäure zur Albuminlöſung hat Hruſchauer einige Verſuche angeſtellt und gefunden, daß das Albumin bei der Präcipitation durch dieſe Säuren in ganz andere Körper umgewandelt wird, und daß demnach die Einwirkung dieſer Säuren von jener der Schwefelſäure ganz verſchieden iſt. Der durch Salpeterſäure gebildete Niederſchlag wird bei längerer Berührung mit überſchüſſiger Säure gelb und beim Auswaſchen mit Waſſer kleiſterartig, wobei er ſich in Waſſer in nicht geringer Menge und in Eſſigſäure vollkommen löst. Der durch Salzſäure in mit 2 Theilen vermiſchtem Eiweiß entſtandene Niederſchlag löst ſich bei wiederholtem Auswaſchen vollkommen in Waſſer auf. D. Ueberſ.

Beim Erhitzen der Auflöſung des Albumins in ſtarker Aetzlauge entwickelt ſich reichlich Ammoniak, und man erhält in Verbindung mit dem Alkali Produkte von ſaurer Natur, die noch nicht hinreichend ſtudirt worden ſind.

Baryt, Strontian und Kalk bilden mit dem Albumin unauflösliche Verbindungen, welche beim Trocknen erhärten; man benützt dieſe Eigenſchaft in den Laboratorien zur Verfertigung gewiſſer Kitte, die man durch Vermengung einer gehörigen Menge von Eiweiß mit gelöſchtem Kalk erhält. Der auf ſolche Weiſe bereitete und auf Leinwandſtreifen aufgetragene Teig wird mit der Zeit ſteinhart.

Es iſt nicht ſchwierig, an obige Thatſachen die Erſcheinung anzureihen, welche auftritt, wenn man die galvaniſche Säule auf Eiweiß, welches eine beträchtliche Menge Kochſalz enthält, wirken läßt. Dieſes wird durch den galvaniſchen Strom zerſetzt; das Albumin wird am poſitiven Pole durch die freigewordene Salzſäure, womit es eine Verbindung bildet, coagulirt; das Natron ſammelt ſich ſeinerſeits am negativen Pole an und bringt jene gallertartige durchſichtige Subſtanz hervor, deren Bildung beim Vermiſchen des Albumins mit concentrirten alkaliſchen Laugen wir ſchon beſprochen haben.

4087. Vermiſcht man Blutſerum mit kleinen Quantitäten Metallſalzlöſungen und ſetzt dann etwas mehr Kalilauge hinzu, als nöthig iſt, um das Metallſalz zu zerſetzen, ſo wird das Oxyd nicht präcipitirt, ſondern bildet mit dem Albumin eine auflösliche Verbindung. Mit Eiſenoxyd iſt dieſe Verbindung blaßgelb, blaugrün mit Eiſenoxydul, ſchön violett mit Kupferoxyd und weiß mit den Oxyden des Queckſilbers. Beim Erhitzen dieſer Auflöſungen wird das Albumin coagulirt und reißt das Metalloxyd mit ſich, wodurch das Coagulum gefärbt wird, wenn das Oxydhydrat ſelbſt Farbe beſitzt. Dieſem Umſtande muß man die Abſorption der Metallſalze oder Metalloxyde durch den Verdauungskanal oder die Haut zuſchreiben; ſie werden hierauf im aufgelösten Zuſtande in das Serum des Blutes übergeführt, um dann mit den Excretionen ausgeſchieden zu werden. So findet man z. B. nach dem Gebrauche von Queckſilberpräparaten in den Flüſſigkeiten des thieriſchen Organismus Queckſilberoxyd aufgelöst. Im allgemeinen iſt es ſchwie-

rig, die Metalloxyde aus dieſen Verbindungen auf andere Weiſe als durch Zerſtörung der thieriſchen Subſtanz durch trockene Deſtillation oder Verbrennung auszuſcheiden.

Von den Eigenſchaften des Albumins muß man ſein Verhalten zu Kupferoxyd und Kali wegen der Anwendung, die man davon machen könnte, beſonders anführen. Es bildet mit dieſen Baſen ein auflösliches, ſchön violettes, wirkliches Doppelſalz, welches beim Abdampfen nicht zerſetzt wird. Man braucht nur Albumin mit Kupferoxyd zu vermengen, und dann Kalilauge hinzuzuſetzen, um augenblicklich eine violette Auflöſung zu erzeugen. Es iſt klar, daß man aus einer genauen Analyſe einer ſolchen Verbindung am beſten das wirkliche Aequivalent des Albumins wird berechnen können; nicht minder klar iſt es, daß auch andere Verbindungen bei Verfolgung ihres Studiums dieſelbe Eigenſchaft zeigen werden.

Beim Vermiſchen von Serum oder Eiweiß mit concentrirten Auflöſungen von Erd- und Metallſalzen coagulirt die Flüſſigkeit, und im Coagulum ſind Säure und Baſis des Salzes zugleich enthalten.

Die Auflöſungen von ſchwefelſaurem Eiſenoxydul und ſchwefelſaurem Kupferoxyd bringen ſelbſt in einer ſehr verdünnten Albuminlöſung Niederſchläge hervor, die aber in einem Ueberſchuß des Reagens ſich wieder auflöſen; vom baſiſchen eſſigſauren Bleioxyd wird das Albumin bis auf die letzte Spur niedergeſchlagen. Die merkwürdigſte aller dieſer Verbindungen iſt jene, welche das Albumin mit Queckſilberchlorid bildet. Man weiß, daß das Eiweiß das beſte Gegengift für ätzenden Sublimat iſt, welcher noch merklich eine Flüſſigkeit trübt, die nur $\frac{2}{1000}$ Albumin aufgelöst enthält. Der ſich bildende Niederſchlag iſt eine Verbindung von Albumin mit Queckſilberchlorid.

Dieſe Verbindung ſoll nach Orfila Queckſilberchlorür enthalten, weil ſie durch Aetzkali, welches das Albumin auflöst und Queckſilberoxydul zurückläßt, geſchwärzt wird. Aus neueren Unterſuchungen von Laſſaigne geht aber hervor, daß obiger Niederſchlag aus Albumin und Queckſilberchlorid beſtehe. Dieſe Verbindung löst ſich leicht in ſalzhaltigem Waſſer auf, woraus folgt, daß bei der Behandlung einer Sublimatvergiftung mittelſt mit Waſſer verdünnten Eiweißes man das Erbrechen ſo bald

als möglich hervorrufen müſſe, um zu verhindern, daß ein Theil der durch das Gegengift gebildeten Verbindung in den Verdauungsorganen mit Hülfe des im Magenſafte enthaltenen Kochſalzes aufgelöst werde.

Queckſilbercyanid gibt mit Albumin keinen Niederſchlag. Goldchlorid bringt damit einen hellgelben Niederſchlag hervor, der am Sonnenlichte purpurroth wird. Mit Platinchlorid bildet das Albumin ein gelbes Coagulum.

Gießt man in eine Albuminlöſung einige Tropfen einer verdünnten Auflöſung von ſchwefelſaurem Kupferoxyd, ſo entſteht ein hellgrüner Niederſchlag, der beim Umrühren wieder verſchwindet; auf Zuſatz einer neuen Menge Kupferſalzes bildet ſich ein bleibender Niederſchlag, der aber doch von einem großen Ueberſchuß Kupfervitriollöſung wieder aufgelöst werden kann. Nach einiger Zeit ſcheidet ſich von Neuem ein ſehr reichliger Niederſchlag aus, der in Säuren vollkommen auflöslich iſt. Gießt man hingegen die Albuminlöſung in jene des ſchwefelſauren Kupferoxydes, ſo löst ſich der anfangs entſtehende grünliche Niederſchlag beim Umrühren wieder auf, und iſt er bleibend geworden, ſo braucht man nur Albumin in großem Ueberſchuß hinzuzuſetzen, um ihn ganz aufzulöſen. Alle dieſe Niederſchläge ſind übrigens in Kalilauge mit intenſiver violetter Farbe löslich.

Dieſe Verbindungen enthalten Albumin und ſchwefelſaures Kupferoxyd in veränderlichem Verhältniſſe. Die Analyſen derſelben laſſen noch zu viel zu wünſchen übrig, als daß wir ſie hier mittheilen würden.

Das aufgelöste Albumin wird durch Galläpfelaufguß vollſtändig präcipitirt. Der Niederſchlag erſcheint als weiße oder graulichweiße getrennte Flocken, welche in der Wärme nicht weich werden oder zuſammenkleben, wie dieß bei dem in einer Leimauflöſung durch Gerbeſtoff entſtehenden Niederſchlag der Fall iſt.

Das Albumin wird durch Lab nicht bei der Temperatur coagulirt, bei welcher davon die Milch zum Gerinnen gebracht wird.

Wird Serum mit Aether geſchüttelt, ſo ſcheidet ſich dieſer nachher wieder auf der Oberfläche des Serums aus und ent-

hält das Fett aufgelöst, welches zuvor in dieſem aufgelöst war. Eiweiß hingegen wird coagulirt, wenn man es mit Aether ſchüttelt; nach und nach trennt ſich vom Coagulum eine gelbe Flüſſigkeit, welche beim Kochen nicht coagulirt; das geronnene Albumin ſchwimmt als Gallerte oben auf und ſaugt den angewandten Aether wie ein Schwamm ein.

4088. Wird flüſſiges Albumin bei einer 60° nicht überſchreitenden Temperatur eingedampft, ſo trocknet es ein, ohne zu gerinnen, und kann nachher wieder in Waſſer aufgelöst werden. Iſt es einmal getrocknet, ſo kann es lange bei 100° erhalten werden, ohne ſeine Auflöslichkeit in kaltem Waſſer zu verlieren, was indeſſen nach und nach, d. h. nach einigen Stunden doch geſchieht. Die Auflöſung dieſes Albumins in kaltem Waſſer gerinnt bei 63°, wie vor dem Trocknen.

Wird alkaliſches Albumin, wie es im Eiweiß oder Blutſerum vorhanden iſt, ſich ſelbſt überlaſſen, ſo erleidet es eine beſondere Zerſetzung oder Fäulniß, wobei ſich in der Maſſe eine Menge von Thierchen entwickeln; wird aber dieſe Subſtanz neutral oder ſelbſt etwas ſauer gemacht, ſo treten ganz andere Erſcheinungen auf. In dieſem Falle entwickeln ſich in der albuminöſen Flüſſigkeit mehr oder minder vollkommen runde Körperchen, welche die erſten Rudimente einer unter dem Namen **Penicillium glaucum** bekannten Pflanze bilden. Man ſieht dieſe auch in verſchiedenen krankhaften ſeröſen Flüſſigkeiten und im ſeröſen Theile des Eiters entſtehen, ſo daß ſich alſo in jeder albuminöſen Flüſſigkeit, die man mit einer Säure neutraliſirt, die nämliche mikroskopiſche Vegetation entwickelt.

Man kann zu dieſem Zwecke mit Waſſer ſehr verdünnte Schwefelſäure oder Eſſigſäure anwenden. Die anfangs vollkommen durchſichtige Flüſſigkeit wird ſogleich opalescirend und dann durch die kleinen Theilchen einer darin ſchwimmenden Subſtanz trübe. Dieſe Subſtanz ſetzt ſich zu Boden und häuft ſich als ein graulicher Abſatz an, während die Flüſſigkeit wieder vollkommen klar und farblos wird. Nach Verlauf von zwölf Stunden kann man in dieſer Flüſſigkeit die Gegenwart einer veränderlichen Menge runder oder ovaler, von einander vollkommen getrennter Bläschen nachweiſen, welche, indem ſie auf

verſchiedene Weiſe vegetiren, zu einer vollſtändigen Organiſation gelangen.

4089. Man kennt die Veränderung noch nicht, welche das Albumin beim Gerinnen erleitet. Wahrſcheinlich beſteht ſie in einer bloßen iſomeren Modifikation dieſes Körpers, von derſelben Art, auf welche Cyanſäure in Cyanurſäure verwandelt wird. Es wäre alſo ſehr intereſſant, nachzuweiſen, ob das Atomgewicht des coagulirten Albumins nicht doppelt oder dreimal ſo groß wie jenes des flüſſigen Albumins iſt. Wird das coagulirte Albumin gewaſchen nnd hierauf getrocknet, ſo wird es bernſteingelb und durchſichtig. In Waſſer erweicht es ſich, ſchwillt an, wird undurchſichtig und erhält das frühere Anſehen wieder, ohne aber auflöslich zu werden, denn nach Chevreul löst Waſſer davon nicht mehr als 0,007 ſeines Gewichtes auf.

Das Albumin verhält ſich zu Waſſerſtoffhyperoryd ganz anders als das Fibrin, indem es darauf nicht zerſetzend einwirkt.

Beim Verbrennen hinterläßt das Albumin mehr Aſche als das Fibrin. Dieſe Aſche beſteht aus kohlenſaurem Natron, Chlornatrium und phosphorſaurem Kalk, welche Salze vor dem Verbrennen durch Salzſäure nicht ausgezogen werden können. Das Albumin hat ſogar zum phosphorſauren Kalk von jenem Sättigungsgrad, wie dieſes Salz in den thieriſchen Knochen vorhanden iſt, eine ſolche Verwandtſchaft, daß, wenn man damit eine Auflöſung von phosphorſaurem Ammoniak, die einen leichten Ueberſchuß von Ammoniak enthält, vermiſcht, die Flüſſigkeit hierauf filtrirt und dann eine Auflöſung von Chlorcalcium hinzuſetzt, ſich baſiſch phosphorſaurer Kalk präcipitirt, der ungefähr $\frac{1}{5}$ ſeines Gewichtes Albumin in chemiſcher Verbindung enthält.

Das Albumin findet ſich ſowohl im flüſſigen als auch im feſten Zuſtande in allen höheren Thieren und beinahe in allen Pflanzen. Im allgemeinen ſind die Flüſſigkeiten, welche zur Erhaltung und Vollbringung der Lebensakte beſtimmt ſind, ſowohl in den Thieren als auch in den Pflanzen albuminhaltig. Die Excretionsflüſſigkeiten ſind die einzigen, worin man in den meiſten Fällen die gänzliche Abweſenheit des Albumins wahr-

nimmt. Sonſt aber erſcheint das Albumin überall als einer der beſtändigſten Stoffe.

4090. Die Unterſuchungen Mulders haben die Identität des Pflanzen- und Thier-Albumins außer Zweifel geſetzt; auch iſt dieſelbe durch alle ſpäteren Unterſuchungen vollkommen beſtätiget worden. Liebig hat aus dieſer Identität die wichtige Folgerung gezogen, daß das Albumin der Thiere von den Pflanzen gebildet werde und daß es durch den Verdauungsakt ſelbſt in die Thiere gelange. Alle Chemiker ſind übrigens wegen der Zuſammenſetzung des Albumins einig. Ich will hier einige Analyſen, welche ich mit Cahours gemacht habe, mittheilen.

Albumin.	Serum vom Schafe.	Serum vom Ochſen.	Serum vom Kalbe.	Serum vom Menſchen.	Albumin aus Eiweiß.	Albumin aus Mehl.
Kohlenſtoff	53,54	53,40	53,49	53,32	53,37	53,74
Waſſerſtoff	7,08	7,20	7,27	7,29	7,10	7,11
Stickſtoff	15,82	15,70	15,72	15,70	15,77	15,65
Sauerſtoff, ꝛc.	23,56	23,70	23,52	23,69	23,76	23,50
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Mulder hat außerdem im Albumin aus Eiweiß 0,38 Procent Schwefel und 0,43 Phosphor, und im Albumin aus Blutſerum 0,68 Proc. Schwefel und 0,33 Proc. Phosphor gefunden.

Caseïn. Käſeſtoff.

4091. In der Milch der Säugethiere ſind folgende Stoffe enthalten:

1) Caseïn;

2) Fette Stoffe, welche darin in der Form mikroſkopiſcher Kügelchen ſchweben und die Butter bilden;

3) Ein zuckerartiger Stoff;

4) Salze, deren Natur und Eigenſchaften in dem nämlichen Thiere nach der Nahrung wechſeln können.

Wir wollen hier die Eigenſchaften der erſteren dieſer Subſtanzen, nämlich des Caſeïns näher betrachten.

Berzelius beſchreibt in ſeinem Lehrbuche der Chemie zwei Arten Caſeïns, die er mit den Namen lösliches oder ungeronnenes und unlösliches oder geronnenes Caſeïn bezeichnet.

Rochleder, der in neueſter Zeit den Käſeſtoff unterſucht hat, hat deutlich gezeigt, daß es nur ein einziges Caſeïn gibt, welches in Waſſer unauflöslich oder ſehr wenig auflöslich iſt und welches ſeine Löslichkeit in dieſer Flüſſigkeit der Gegenwart von anderen Stoffen, womit es verbunden iſt, verdankt.

Die Unterſuchungen von Fr. Simon, Jul. Vogel und Scherer haben wirklich dargethan, daß das lösliche Caſeïn von Berzelius nach dem Verbrennen eine bedeutende Menge Aſche zurückläßt, welche Kalk oder Baryt enthält, je nachdem man ſich zur Bereitung des kohlenſauren Kalkes oder Baryts bedient hat. Dieſe Baſen machen das Caſeïn auflöslich.

Rochleder wendet folgende Methode an, um das reine Caſeïn darzuſtellen. Er ſetzt zu friſcher Milch verdünnte Schwefelſäure und erwärmt die Flüſſigkeit. Das von der Milch abgeſchiedene Caſeïn ſammelt ſich zu einer zuſammenhängenden Maſſe an, welche man mit öfters erneuertem reinem Waſſer knetet, um den größten Theil der eingeſchloſſenen Molken davon zu trennen. Man behandelt ſie hierauf in der Kälte mit einer concentrirten Auflöſung von kohlenſaurem Natron, bis alles Caſeïn zu einer trüben, ſyrupartigen Flüſſigkeit aufgelöst iſt.

Dieſe Löſung, welche einen Ueberſchuß von kohlenſaurem Natron enthalten muß, wird bei einer Temperatur von 20° ſo lange ſtehen gelaſſen, bis die Butter auf der Oberfläche ſich abgeſchieden hat. Es iſt vortheilhaft, ſich hierzu ſehr flacher Gefäße zu bedienen, weil die Abſcheidung der Buttertheilchen um ſo ſchneller erfolgt, je kürzer der Weg iſt, den ſie zurückzulegen haben, um auf die Oberfläche zu gelangen.

Nachdem man die größte Menge der Butter durch Abſchöpfen entfernt hat, trennt man die unter der Butterſchichte befindliche Flüſſigkeit von jener mittelſt eines Hebers.

4092. Das Caſeïn wird aus ſeiner Auflöſung in kohlenſaurem Natron wieder durch verdünnte Schwefelſäure präcipi-

tirt und durch Kneten mit öfters erneuertem Waſſer von dem größten Theile anhängender Schwefelſäure und ſchwefelſauren Natrons gereiniget.

Das auf ſolche Weiſe erhaltene Caſeïn löst ſich in ſehr merklicher Menge in Waſſer, beſonders in warmem. Wird dieſe Auflöſung eingedampft, ſo bildet ſich auf ihrer Oberfläche eine durchſichtige Haut, die ſich nach jedesmaligem Wegnehmen wieder erneuert. Setzt man zu einer ſolchen Flüſſigkeit eine geringe Menge einer verdünnten Auflöſung von kohlenſaurem Natron, ſo wird alles durch die Schwefelſäure in Löſung gehaltene Caſeïn präcipitirt und kann hierauf mit Waſſer ausgewaſchen werden, bis es von der fremden Subſtanz befreit iſt. Indem dem Caſeïn die letzten Spuren Säuren entzogen werden, verliert es zu gleicher Zeit die Eigenſchaft, ſich in Waſſer aufzulöſen.

Um die Reinigung des Caſeïns zu vollenden, muß man es noch mit Aether und Alkohol erſchöpfen, wodurch ihm die letzten Antheile von Fett, die es noch enthalten könnte, entzogen werden.

Das von der Milch durch irgend eine Säure abgeſchiedene Caſeïn enthält von letzterer nach dieſer Behandlung keine Spur mehr. Es beſitzt nämlich, welche Säure man auch zu ſeiner Präcipitation angewenden haben möge, immer dieſelbe Zuſammenſetzung.

Das auf dieſe Art bereitete Caſeïn iſt in Waſſer kaum löslich. Wird es damit einige Stunden lang gekocht, ſo löſen ſich ungefähr nur $\frac{2}{1000}$ von ſeinem Gewichte auf. Das Caſeïn, ſowohl das aus einer Löſung in Alkalien durch eine Säure, als auch das aus einer Löſung in Säuren durch ein kohlenſaures Alkali niedergeſchlagene, hat immer die Eigenſchaft, blaues Lackmuspapier zu röthen, und behält dieſe Eigenſchaft ſelbſt nach dem Trocknen bei 145° bei. Merkwürdig iſt es aber, daß es dieſe Eigenſchaft dem Waſſer, womit man es kocht, nicht mittheilt. Dieſe Reaction ſtimmt ſehr wohl mit der ſchon bekannten Eigenſchaft des Caſeïns überein, mit den Löſungen der kohlenſauren Alkalien neutrale Flüſſigkeiten zu bilden. Man weiß auch, daß es die Reaction des phosphorſauren Natrons aufhebt. Ungeachtet der ſauren Reaction treibt das Caſeïn aus dop-

peltkohlenſauren Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur die Kohlenſäure nicht aus.

Das Caſeïn löst ſich mit Leichtigkeit und in beträchtlicher Menge in kohlenſauren und ätzenden Alkalien, und wird durch alle Säuren, mit Ausnahme der Kohlenſäure, aus dieſen Löſungen präcipitirt.

Verdampft man eine entweder mittelſt einer Säure oder mittelſt eines Alkalis gemachte Caſeïnlöſung, ſo bildet ſich auf der Oberfläche der Flüſſigkeit ein weißes Häutchen, deſſen Zuſammenſetzung noch nicht bekannt iſt. Dieſes Häutchen entſteht auch auf der Oberfläche der Milch, wenn man dieſe erwärmt, und wird in Frankreich franchipane genannt *)

Setzt man zu einer Löſung von Caſeïn in einer Säure eine Barytſalzlöſung, ſo entſteht eine unauflösliche Verbindung des Caſeïns mit Baryt, ſelbſt wenn die Menge des Caſeïns nur ſehr gering iſt.

Das reine Caſeïn iſt alſo eine in Waſſer beinahe unauflösliche Subſtanz. Das ſogenannte lösliche Caſeïn iſt eine Verbindung von reinem Käſeſtoff mit einem Alkali, ein wirkliches alkaliſches Caſeat. Das Coaguliren des löslichen Caſeïns durch Säuren beſteht mithin in der Verbindung der zugeſetzten Säure mit der Baſis, worauf das Caſeïn, indem es an und für ſich in der Flüſſigkeit nicht gelöst bleiben kann, in Flocken niederfällt. **)

---

*) Scherer hat die beim Erwärmen der Milch auf der Oberfläche ſich bildende Haut, nachdem ſie mit Waſſer, Alkohol und Aether ausgekocht und bei 100° getrocknet war, der Elementaranalyſe unterworfen und dabei als Mittel von 3 Analyſen folgende Zahlen erhalten:

Kohlenſtoff	56,304
Waſſerſtoff	7,633
Stickſtoff	15,871
Sauerſtoff	20,192
	100,000.

Auf die Bildung dieſer Haut, welche auch auf einem mit Alkali verſetzten Blutſerum entſteht, ſcheint der Sauerſtoff der Luft nicht ohne Einfluß zu ſeyn.

D. Ueberſ.

**) Als eine Eigenſchaft des Caſeïns wird auch gewöhnlich angegeben, daß daſſelbe in heißem Weingeiſt löslich ſey und beim Erkalten der Löſung ſich zum Theil wieder in Flocken ausſcheide. Allein dieſe Auflöslichkeit in Weingeiſt beſitzt auch

M u l d e r hat außerdem gezeigt, daß das Coagulum, welches man erhält, wenn Milch mit verdünnter Schwefelſäure gelinde erwärmt wird, anfangs nicht reiner Käſeſtoff, ſondern eine Verbindung deſſelben mit Schwefelſäure und Phosphorſäure iſt.

Dieſer Chemiker hat ferner gefunden, daß man eine Verbindung des Caſeïns mit Phosphorſäure erhalte, wenn man ſich zum Gerinnen der Milch der Eſſigſäure bedient, in Folge einer Zerſetzung, die von dieſer Säure auf den phosphorſauren Kalk ausgeübt wird.

Allein dieſe Niederſchläge verlieren durch gehörig fortgeſetztes Auswaſchen ihre Säure, ſo daß immer das nämliche Caſeïn zurückbleibt und die Exiſtenz wirklicher Verbindungen des Caſeïns mit Säuren noch nicht ganz entſchieden iſt.

Das geronnene und mit einer gewiſſen Menge Butter gemengte Caſeïn ſtellt die Subſtanz dar, die man K ä ſ e nennt.

4093. Dieſe Subſtanz erleidet in Berührung mit Luft und Waſſer und bei einer zur Gährung günſtigen Temperatur eigenthümliche Veränderungen, wobei Produkte entſtehen, deren Bildung man in den letzten Jahren auch bei der Fäulniß aller thieriſchen Stoffe beobachtet hat. Wir wollen hier den Hauptinhalt der intereſſanten Unterſuchungen von B r a c o n n o t über dieſen Gegenſtand mittheilen. Dieſer Chemiker läßt 750 Grammen gut abtropfen gelaſſenen Käſe, der durch freiwilliges Gerinnen von Kuhmilch erhalten worden, mit ungefähr 1 Liter Waſſer vermengen und das Gemenge in einem offenen Becherglaſe bei einer Temperatur von 20 bis 25° einen Monat lang ſtehen. Nach Verlauf dieſer Zeit iſt der faulige Geruch weniger ſtark, und man kann die Gährung beendigen. Beim Filtriren der flüſſigen Maſſe durch Leinwand läuft eine wenig gefärbte Flüſſigkeit durch, welche Lackmus röthet und keine Spur Schwefelwaſſerſtoff oder kohlenſaures Ammoniak verräth.

Wird dieſe Flüſſigkeit aus einer Retorte deſtillirt, ſo erhält man ein Deſtillat von ungemein ſtinkendem Geruche, der von der Gegenwart einer öligen Subſtanz herrührt. Außerdem

---

nur die Verbindung des Caſeïns mit einer alkaliſchen Baſis, während der reine Käſeſtoff in Weingeiſt ebenſo unauflöslich iſt wie in Waſſer. D. Ueberſ.

ſcheidet ſich aus dem Inhalt der Retorte eine weiße häutige Subſtanz aus, die aus Käſeſtoff und phosphorſaurem Kalk beſteht. Beim Verdampfen dieſer Flüſſigkeit bekommt man ein ſyrupartiges Produkt, auf deſſen Oberfläche ſich zerbrechliche Häutchen bilden und welches zuletzt beim Erkalten zu einer körnigen gelblichen Maſſe von bitterſalzigem Geſchmack geſteht. Wird dieſe Maſſe mit Alkohol behandelt, ſo ſcheidet ſie ſich in zwei Theile, in einen auflöslichen, der von Proust käſeſaures Ammoniak genannt worden iſt, und in einen unauflöslichen, das ſogenannte Käſeoxyd.

Der in Alkohol unauflösliche Theil löst ſich in Waſſer ſehr gut auf und bildet beim Verdampfen Kruſten, die ſich am Rande des Gefäßes anhäufen und ſo leicht wie Lerchenſchwamm ſind. In ſolchem Zuſtande iſt dieſe Subſtanz noch nicht rein, und fühlt ſich noch etwas fettig an. Erſt nach mehrmaligem Auflöſen in kochendem Waſſer und Behandeln der Löſung mit Thierkohle gelingt es, ein ſehr weißes Produkt zu erhalten. Braconnot hat dieſe Subſtanz Apoſepedin genannt.

Das auf ſolche Weiſe gereinigte Apoſepedin iſt geruchlos und beſitzt einen ſchwach bitteren Geſchmack, der etwas an den des gebratenen Fleiſches erinnert. Es iſt ſehr leicht zerreiblich und knirſcht zwiſchen den Zähnen. Sein ſpecifiſches Gewicht iſt größer als das des deſtillirten Waſſers.

Wird die Auflöſung des Apoſepedins bei gelinder Wärme ſtehen gelaſſen, ſo zerſetzt ſie ſich zum Theil; die anfangs klare Flüſſigkeit trübt ſich, wird milchig, ſetzt weißliche Flocken ab und nimmt zugleich einen widerlichen Geruch an.

Das Apoſepedin verbrennt ohne Rückſtand. Beim Erhitzen in einer an beiden Enden offenen Glasröhre verflüchtiget ſich ein Theil davon unverändert und ſublimirt in Form feiner Kryſtalle. Bei jeder wiederholten Sublimation zerſetzt ſich davon eine neue Menge. Bei der trockenen Deſtillation in einer Retorte wird es zerſetzt, und es entſteht daraus nebſt anderen Produkten ein Oel von der Conſistenz des Talges. Zugleich deſtillirt eine ammoniakaliſche Flüſſigkeit über, welche kohlenſaures und hydrothionſaures Ammoniak enthält. Wird das Apoſepedin auf polirtem Silber erhitzt, ſo ſchwärzt ſich dieſes durch abgeſchiedenen Schwefel. Bei 14° iſt es in 22 Theilen

Waſſers löslich. In Alkohol löst es ſich ſehr wenig auf. Beim Erkalten der mit kochendem Alkohol erhaltenen Löſung präcipitirt es ſich in Geſtalt eines feinen leichten Pulvers, welches nach dem Trocknen der engliſchen Magneſia ähnlich iſt. Salpeterſäure verwandelt es in eine bittere Subſtanz und in ein gelbes Oel, aber ohne Bildung von Oxalſäure. Salzſäure löst es in größerer Menge als Waſſer, und die eingedampfte Löſung geſteht beim Erkalten zu einer Maſſe. Die wäſſerige Auflöſung des Apoſepedins wird weder von Alaun noch durch ſchwefelſaures Eiſenoxyd gefällt. Galläpfelaufguß aber bringt darin einen reichlichen Niederſchlag von weißen Flocken hervor, die von einem Ueberſchuß des Reagens wieder aufgelöst werden. Eine Zuckerauflöſung wird durch das Apoſepedin nicht in Gährung verſetzt.

Der vom Alkohol gelöste Theil des gefaulten Käſes beſteht aus mehreren Subſtanzen und u. a. aus eſſigſaurem Ammoniak, welches bei der Fäulniß des Käſes entſtanden iſt. Läßt man die alkoholiſche Auflöſung freiwillig verdunſten, ſo ſetzt ſich daraus zuerſt eine braune extraktartige Subſtanz ab, welche bei der trockenen Deſtillation Ammoniak gibt. Braconnot erhielt daraus Kryſtalle von phosphorſaurem Natron-Ammoniak. Wird die zurückgebliebene ſyrupdicke Flüſſigkeit mit Aether geſchüttelt, ſo zieht dieſer ein flüſſiges, gelbliches, geruchloſes Oel aus, welches ſchwerer als Waſſer iſt und einen brennenden, dem des indiſchen Pfeffers ähnlichen Geſchmack beſitzt. Dieſes Oel löst ſich nur in geringer Menge in Waſſer und ertheilt dieſem ſeinen brennenden Geſchmack. Es röthet Lackmuspapier und verbindet ſich ſogleich mit Kali. Es ſcheint demnach aus einer mit der Butterſäure wahrſcheinlich identiſchen Säure zu beſtehen, welche die Urſache des brennenden Geſchmackes alten Käſes iſt.

Die im gefaulten Käſe enthaltenen Subſtanzen, welche das Waſſer ungelöst läßt, ſind Oelſäure, die durch eine thieriſche Subſtanz braun gefärbt iſt, ein wenig Margarinſäure und viel margarinſaurer Kalk, deſſen Baſis vom Kalkgehalt des Caseïns herrührt, während die Säuren aus der Butter kommen *).

*) Vor kurzer Zeit ſind von Ilienko und Laskowski Verſuche über die Veränderungen, welche die Beſtandtheile der Milch im Käſe erleiden und beſonders über

4094. Indem wir die Geſchichte des Caſeïns beendigen, wollen wir noch ſeine Zuſammenſetzung, welche mit jener des Albumins identiſch zu ſeyn ſcheint, kennen lernen.

	Mulder.	Scherer.
Kohlenſtoff	54,96	54,51
Waſſerſtoff	7,15	6,91
Stickſtoff	15,80	15,67
Sauerſtoff	21,73	22,91
Schwefel	0,36	
	100,00	100,00 *)

die flüchtigen Säuren im Käſe bekannt gemacht worden (Ann. d. Chem. u. Pharm. LV, 78). Sie haben 50 Pfunde heſſiſchen ſtark riechenden Limburger Käſes mit Waſſer deſtillirt, das ſtark ammoniakaliſche Deſtillat mit verdünnter Schwefelſäure überſättigt, dann von neuem der Deſtillation unterworfen, das nun erhaltene mäßig ſaure Deſtillat mit Barytwaſſer geſättiget, eingedampft, die concentrirte Flüſſigkeit mit verdünnter Schwefelſäure verſetzt und nach Abſcheidung des ſchwefelſauren Baryts deſtillirt, wobei eine ſaure Flüſſigkeit überging, auf deren Oberfläche waſſerhelle Tropfen einer ölartigen Säure ſchwammen, welche die Zuſammenſetzung und alle Eigenſchaften der Baldrianſäure hatte, die, wie ſchon auf S. 77 angeführt worden iſt, auch Balard in der Rinde des Roquefortes Käſes nachgewieſen hat. Als ſie den nach der erſten Deſtillation in der Blaſe zurückgebliebenen Käſe mit Kali verſeiften, die Seife durch Schwefelſäure zerſetzten und mit Waſſer der Deſtillation unterwarfen, erhielten ſie durch geeignete Behandlung des Deſtillats mit Baryt, ꝛc. eine neue Menge Baldrianſäure und außer dieſer die flüchtigen Säuren der Butter, nämlich Butterſäure, Capronſäure, Caprinſäure und Caprylſäure.

Bei der Behandlung dieſes Käſes mit kochendem Alkohol wurden daraus die Beſtandtheile der Butter, insbeſondere Margarin und Oleïn erhalten. Beim Auflöſen der durch Alkohol ausgezogenen Fettmaſſe in heißem Aether und Erkalten der filtrirten Löſung ſchied ſich das Margarin als weiße büſchelförmig vereinigte Nadeln aus, welche ſich bei der Analyſe als ſaures margarinſaures Glyceryloryd erwieſen. Aether nahm aus dem mit Alkohol erſchöpften Käſe nur noch Spuren von Fett auf, kochendes Waſſer hingegen löste gegen $\frac{2}{3}$ des entbutterten Käſepulvers auf, und das aufgelöste beſtund aus unverändertem Caſeïn in Vereinigung mit einigen mineraliſchen Beſtandtheilen, indem beim Verbrennen eine anſehnliche Menge phosphorſaurer, ſchwefelſaurer und ſalzſaurer Salze zurückblieb, während das ungelöst gebliebene beim Glühen eine geringere Menge Aſche hinterließ. D. Ueberſ.

*) Obige Zahlen hat Scherer nicht bei der Analyſe des eigentlichen Caſeïns, ſondern bei der jenes Stoffes erhalten, welcher, nachdem der Käſeſtoff durchs Gerinnen der Milch ausgeſchieden worden, in den Molken noch aufgelöst bleibt und aus dieſen erſt beim Erhitzen als weiße Flocken präcipitirt wird. Dieſer hinſichtlich der Coagulation in der Wärme wie Albumin ſich verhaltende Stoff iſt von Schübler

In folgender Tabelle ſind die Reſultate der von mir und Cahours gemachten Analyſen des Caseïns zuſammengeſtellt.

Caseïn.	Aus Kuhmilch.	Aus Ziegenmilch.	Aus Eselsmilch.	Aus Schafsmilch.	Aus Frauenmilch.	Aus Blut.	Aus Mehl.
Kohlenſtoff	53,50	53,60	53,66	53,52	53,47	53,75	53,46
Waſſerſtoff	7,05	7,11	7,14	7,07	7,13	7,09	7,13
Stickſtoff	15,77	15,78	16,00	15,80	15,83	15,87	16,04
Sauerſtoff, ꝛc.	23,68	23,51	23,20	23,61	23,57	23,29	23,37
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Vitellin.

4095. Ich bezeichne mit dieſem Namen die im Eigelb enthaltene ſtickſtoffhaltige Subſtanz, welche man leicht erhalten kann, wenn man von ſeinen Häuten befreiten gekochten und zerriebenen Dotter mit Aether behandelt, welcher die fette Subſtanz auflöst. Nach dem vollſtändigen Erſchöpfen bleibt das Vitellin als eine coagulirte, ſchön weiße und leicht zu pulvernde Subſtanz zurück.

Das Vitellin gibt mit concentrirter Salzſäure die nämliche charakteriſtiſche violettblaue Färbung wie die eigentlichen eiweißartigen Stoffe; es iſt aber vom coagulirten Albumin durch ſeine Zuſammenſetzung gänzlich verſchieden.

Es enthält nämlich im Mittel:

Kohlenſtoff	51,6
Waſſerſtoff	7,2
Stickſtoff	15,0
Sauerſtoff	26,2
	100,0.

Dieſer Zuſammenſetzung entſpricht die Formel

$$C_{96}\ H_{80}\ Az_{12}\ O_{18},$$

die ſich zerlegen läßt in $C_{96}\ H_{74}\ Az_{12}\ O_{15} + 3\,H_2O$. Man

Zieger genannt worden. Scherer hat auch das auf verſchiedene Weiſe ausgeſchiedene Caseïn der Elementaranalyſe unterworfen und dabei mit obigen übereinſtimmende Zahlen erhalten. D. Ueberſ.

könnte daraus ſchließen, daß das Vitellin vom Albumin nur durch die Aufnahme von 3 Aequivalenten Waſſer verſchieden ſey.

Glutin.

4096. Unter den näheren Beſtandtheilen, die man aus dem rohen Kleber ausziehen kann, iſt einer, der ſich in kochendem Alkohol löst, beim Erkalten deſſelben aber nicht niederfällt, ſondern ſich beim Verdampfen abſcheidet und die concentrirte Flüſſigkeit erſtarren macht, wenn man ſie der Abkühlung überläßt. Dieſer Stoff iſt das eigentliche Glutin.

Das auf ſolche Weiſe erhaltene Glutin iſt noch nicht rein, ſondern immer von einer fetten Subſtanz in mehr oder minder reichlicher Menge begleitet. Um es davon zu befreien, wird es getrocknet, gepulvert und ſo lange mit waſſerfreiem Aether digerirt, als dieſer noch etwas davon auflöst.

Das Glutin hat bei der Analyſe folgende Zahlen gegeben:

Kohlenſtoff	53,27
Waſſerſtoff	7,17
Stickſtoff	15,94
Sauerſtoff ꝛc.	23,62
	100,00.

Das Glutin hat alſo, wie man ſieht, merklich dieſelbe Zuſammenſetzung wie das Albumin und Caseïn. Es beſitzt auch, wie dieſe Körper, die Eigenſchaft, ſich in concentrirter Salzſäure aufzulöſen und dabei violettblau zu färben.

Dieſe Subſtanz iſt in den Getreidearten in mehr oder minder großer Menge enthalten. Durch ſeine beſonderen Eigenſchaften, ſeine Gegenwart im Weizen, durch die Rolle, die es im Kleber und bei der Brodbereitung ſpielt, und durch ſeine gleiche Zuſammenſetzung mit dem Albumin und Caseïn iſt das Glutin eine intereſſante Subſtanz

Gliadin. Pflanzenleim.

4097. Bei der Unterſuchung des Weizenklebers hat Taddei daraus eine Subſtanz erhalten, die er Gliadin genannt hat und die auch in vielen Früchten und beſonders in den Trauben vorkommt. Francois ſchreibt dieſer Subſtanz das Langwerden der Weine, graisse des vins, zu, welcher Krankheit

man vorbeugen kann, wenn man zum Wein eine gehörige Menge Gerbeſtoff ſetzt, wodurch das Gliadin vollſtändig aus ſeinen Auflöſungen präcipitirt wird.

Man erhält dieſe Subſtanz nach Taddei, wenn man friſch bereiteten Weizenkleber mit Alkohol von 35 bis 40° digerirt; man rührt öfters mit einer Spatel um und wiederholt das Auswaſchen des Klebers mit einer neuen Menge Alkohols ſo lange, als dieſer durch Zuſatz von Waſſer noch milchig wird. Die der Ruhe überlaſſene Flüſſigkeit ſetzt am Boden und an den Wänden des Gefäßes eine weißliche Schichte ab, welche aus kleinen Faſern von Kleber beſteht. Aus der davon abgegoſſenen Auflöſung ſcheidet ſich hierauf beim langſamen Verdampfen das Gliadin nebſt einer geringen Menge eines gelblichen Harzes aus, welches ihm durch wiederholtes Behandeln mit Aether, der auf das Gliadin nicht merklich wirkt, entzogen werden kann.

Dieſe Subſtanz kann auch durch Digeſtion von zerſtoßenem Weizen oder deſſen Mehl mit Alkohol bei der Wärme einer Trocknenkammer erhalten werden. Das Gliadin wird in dieſem Falle von einer größeren Menge Harz verunreiniget, kann aber davon auch mittelſt Aether befreit werden.

Das auf dieſe Weiſe bereitete Gliadin iſt im trocknen Zuſtande ſtrohgelb, in dünnen Blättern etwas durchſcheinend, beſitzt Honiggeruch und verbreitet bei gelinder Wärme den Geruch nach gekochten Aepfeln. Im Munde wird es klebrig; ſein Geſchmack iſt ſüßlich und balſamiſch In kochendem Alkohol iſt es ziemlich leicht löslich, beim Erkalten ſcheidet ſich ein Theil des Aufgelösten wieder ab. Wird es auf glatte Körper aufgetragen, ſo trocknet es darauf zu einer firnißartigen Schichte ein. In kaltem deſtillirten Waſſer wird es weich, löst ſich aber darin nicht auf. Erhitzt man das Waſſer mit dem Gliadin zum Kochen, ſo wird dieſes ſchaumartig, und die Flüſſigkeit bleibt etwas milchig. Sein ſpecifiſches Gewicht iſt größer als jenes des Waſſers.

Die alkoholiſche Auflöſung des Gliadins wird bei Zuſatz von Waſſer milchig, und durch kohlenſaure Alkalien entſteht darin ein Niederſchlag von milchweißen Flocken; durch vegetabiliſche und mineraliſche Säuren wird ſie kaum getrübt. Das

trockene Gliadin löst ſich in ätzenden Alkalien und in Säuren. Wird es auf glühende Kohlen geworfen, ſo bläht es ſich auf, brennt mit ziemlich lebhafter Flamme unter Verbreitung des Geruches thieriſcher Stoffe, und gibt als Rückſtand eine ſchwammige, leicht einzuäſchernde Kohle Dieſe Subſtanz löst ſich mit auſſerordentlicher Leichtigkeit in Weinſteinſäure. Mit Hülfe dieſer Säure findet ſie ſich im Traubenſafte aufgelöst.

Setzt man zu einer Auflöſung dieſer Subſtanz in Alkohol oder Weinſteinſäure Galläpfelaufguß oder einfach-kohlenſaures Kali, ſo erhält man reichliche Niederſchläge.

Leitet man in eine alkoholiſche Auflöſung des Gliadins kohlenſaures Gas, ſo entſteht ein reichlicher Niederſchlag; durch dieſe Eigenſchaft nähert ſich das Gliadin dem Chondrin, von welchem es jedoch in anderer Beziehung verſchieden iſt. Dieſer Eigenſchaft muß man die Trübung zuſchreiben, welche in weißen Weinen, die Gliadin enthalten, entſteht, wenn man ſie durch Einpreſſen von Kohlenſäure mouſſirend zu machen ſucht. *)

Amandin. Emulſin.

4098. Prouſt und nach ihm Boullay, Vogel und andere Chemiker haben ihre Aufmerkſamkeit auf einen Stoff gerichtet, der in reichlicher Menge in den ſüſſen und bitteren Mandeln vorhanden iſt. Prouſt und Vogel haben denſelben für identiſch mit dem Caseïn der Thiermilch gehalten.

---

*) Was die Zuſammenſetzung des Gliadins anbelangt, ſo iſt die von Dumas und Cahours gemachte Analyſe dieſes Körpers ſchon beim Caseïn mitgetheilt worden, wo das Gliadin als Caseïn aus Mehl bezeichnet iſt. In neueſter Zeit hat auch Mulder das Gliadin einer Elementaranalyſe unterworfen und dabei beſonders auf den Schwefelgehalt deſſelben Rückſicht genommen. Er beſteht nach dieſem Chemiker aus:

Kohlenſtoff	54,84
Waſſerſtoff	7,05
Stickſtoff	15,71
Sauerſtoff	21,80
Schwefel	0,60
	100,00.

Das Gliadin iſt alſo nach Mulders Anſicht eine Verbindung des Proteins mit Schwefel, wie das Caseïn, welche aber noch einmal ſo viel Schwefel als letzteres enthält. D. Ueberſ.

Unterſucht man die ſüſſen Mandeln, die Aprikoſen- und Pflaumen-Kerne, ſo findet man in allen dieſen Subſtanzen ein in Waſſer lösliches Produkt, welches durch verdünnte Eſſigſäure präcipitirt wird.

Daſſelbe iſt ſehr leicht zu erhalten, denn man braucht den Oelkuchen der Mandeln nur 1 bis 2 Stunden lang mit kaltem Waſſer maceriren zu laſſen und die Flüſſigkeit zu filtriren. Die ſchnell durchlaufende Auflöſung enthält eine große Menge des durch Eſſigſäure fällbaren Stoffes. Der durch dieſe Säure bewirkte Niederſchlag hat ein perlmutterartig glänzendes, ſchimmerndes Anſehen und iſt ſehr weiß. Sein Anſehen hängt offenbar von der Concentration der Auflöſung ab, denn wenn die Flüſſigkeit einmal mit Waſſer verdünnt iſt, ſo bildet ſich darin kein ſolcher Niederſchlag mehr, ſondern nur ein flockiger Abſatz.

Es beſteht alſo unſtreitig eine beſondere, in den Pflanzen ſehr verbreitete ſtickſtoffhaltige Subſtanz; dieſelbe bildet einen Beſtandtheil des Kernes aller Roſaceen, die wir uns verſchaffen konnten; der Samen einer Crucifere, der weiße Senfſamen nämlich hat uns auch eine große Menge davon gegeben.

Dieſe ſtickſtoffhaltige Subſtanz ſpielt ſicherlich bei der Ernährung einiger Thiere und auch bei der des Menſchen eine bedeutende Rolle.

Es iſt deßhalb nothwendig, dieſelbe ſorgfältig zu unterſuchen, ſowohl um ihre Eigenſchaften zu beſchreiben, als auch um zu erkennen, in welcher Beziehung ſie ſich von andern neutralen ſtickſtoffhaltigen Subſtanzen des Pflanzen- oder Thierreiches unterſcheidet oder ſich denſelben nähert.

Das durch verdünnte Eſſigſäure aus einer concentrirten Löſung gefällte Amandin hat ſtets ein perlmutterartig glänzendes und ſchimmerndes Anſehen; aus einer verdünnten Löſung fällt es in Flocken nieder. In kaltem Alkohol und Aether iſt es unauflöslich; auch vom kochenden Waſſer wird es nicht gelöst. Schwacher und kochender Alkohol löst es ebenfalls nicht.

Kaltes Waſſer löst dagegen eine große Menge davon auf. Erhitzt man die Flüſſigkeit bis nahe zum Sieden, ſo gerinnt ſie und ſcheidet zuſammenhängende Flocken aus, welche dem coagulirten Albumin ſehr ähnlich ſind.

Daraus geht hervor, daß wenn man eine wäſſerige Lö-

ſung hat, die Amandin und Albumin zugleich enthält, und man das Gemeng durch die Hitze coagulirt, das Produkt immer gleichzeitig Albumin und Amandin enthalten wird.

Concentrirte Eſſigſäure wird, wenn ſie auf den perlmutterartig glänzenden Niederſchlag gegoſſen wird, von dieſem abſorbirt, wodurch er anſchwillt und halbdurchſcheinend wird; das dabei entſtehende Produkt löst ſich in kochendem Waſſer vollſtändig auf. Durch Abdampfen erhält man eine gummiartige Subſtanz, die in Waſſer wieder aufgelöst werden kann und die Zuſammenſetzung des Amandins beſitzt.

Wird zu einer Auflöſung des Amandins verdünnte Eſſigſäure geſetzt, ſo ſchlägt es ſich augenblicklich nieder. Ein Ueberſchuß von Säure löst den entſtandenen Niederſchlag wieder auf, und die Flüſſigkeit wird plötzlich hell, ohne daß das Amandin das vorhin erwähnte gallertartige Anſehen zuvor bekommt. Sättiget man die überſchüſſige Säure mit Ammoniak, ſo wird das Amandin von Neuem präcipitirt; überſchüſſiges Ammoniak löst es aber ſeinerſeits auf.

Verdünnte Salzſäure ſchlägt, wie die Eſſigſäure, das Amandin nieder; concentrirte Salzſäure löst es auf und die Löſung nimmt bald die violettblaue Farbe an, welche die dem Albumin analogen Subſtanzen charakteriſirt. Beim Amandin iſt die Farbe ſogar ſehr tief und rein. Verdünnte Schwefelſäure präcipitirt das Amandin ebenfalls Auch von concentrirter Schwefelſäure wird es gefällt. Reibt man trockenes Amandin mit concentrirter Schwefelſäure zuſammen, ſo löst es ſich langſam auf und färbt ſich braun, ohne Leimzucker zu erzeugen.

Verdünnte Salpeterſäure präcipitirt das Amandin wie die vorhergehenden Säuren; concentrirte Salpeterſäure löst trockenes Amandin unter Entwicklung von ſalpetrigſaurem Gas auf.

Phosphorſäure mit 3 Atomen Waſſer ſchlägt das Amandin ebenfalls nieder, welche Eigenſchaft wichtig iſt, weil dadurch das Amandin nicht mit dem Albumin verwechſelt werden kann.

Kali, Natron und Ammoniak löſen das Amandin in der Kälte auf. In der Wärme wird es von beiden erſten Alkalien unter Entwicklung von Ammoniak zerſetzt.

Baryt und Kalk zerſetzen bei Gegenwart von Waſſer und in der Siedhitze auch das Amandin. Es entſtehen lösliche Salze

dieſer Baſen, während Ammoniak entweicht. Es bildet ſich alſo bei dieſer Reaction eine eigenthümliche Säure.

100 Kubikcentimeter einer concentrirten Amandinlöſung haben, mit 10 bis 12 Tropfen flüſſigen Labs zuſammengebracht, binnen 24 Stunden eine vollſtändige Gerinnung des Amandins erzeugt, welches ſich auf dem Boden des Gefäßes als eine gummiartige Maſſe abgeſetzt hatte. Während der erſten Stunden der Berührung blieb die Flüſſigkeit klar, wodurch jeder Gedanke irgend eines Einfluſſes von Seite der freien Säure des Labs beiſeitiget wird. Die Präcipitation durch Lab iſt übrigens vollſtändig, denn Eſſigſäure, vorſichtig zur übrig gebliebenen Flüſſigkeit geſetzt, bringt darin nicht die geringſte Trübung hervor. Die durch Lab coagulirte Subſtanz beſteht aus reinem Amandin.

Die rohe Formel, welche die Zuſammenſetzung des Amandins am beſten ausdrückt, iſt folgende:

C_{96}	50,9
H_{74}	6,5
Az_{15}	18,5
O_{17}	24,1
	100,0.

Legumin.

4099. Braconnot hat mit dem Namen Legumin einen ſtickſtoffhaltigen Stoff bezeichnet, den er in den Erbſen und Bohnen entdeckt und auf deſſen Analogie mit dem Caseïn er aufmerkſam gemacht hat.

Das Legumin kann nach dem von Braconnot angegebenen Verfahren mehr oder minder leicht aus den Erbſen, Bohnen und Linſen erhalten werden. Die zerquetſchte Subſtanz wird 2 bis 3 Stunden lang mit lauwarmem Waſſer digerirt; man zerreibt hierauf die Maſſe in einem Mörſer, um einen Brei zu bilden, zu dem man ungefähr ein gleiches Gewicht Waſſer ſetzt; nach einſtündigem Maceriren ſchüttet man das Ganze auf Leinwand und preßt aus. Die der Ruhe überlaſſene Flüſſigkeit ſetzt eine gewiſſe Menge Stärkmehl ab; man filtrirt ſie, um ſie ganz klar zu erhalten, und ſetzt nach und nach verdünnte Eſſigſäure hinzu.

Sobald man die Säure hinzugießt, bildet ſich ein flocki- ger, ſehr weißer Niederſchlag, der ſich leicht auf einem Filtrum ſammeln läßt, aber nur langſam und nicht ohne einige Schwie- rigkeit mit Waſſer ausgewaſchen werden kann.

Es darf nicht zu viele Eſſigſäure zugeſetzt werden, denn der Niederſchlag würde ſich dann mehr oder minder vollſtändig wieder löſen.

Das mit Waſſer ausgeſüßte Legumin wird hierauf mit Alkohol gewaſchen. Nach dieſer Behandlung wird es getrocknet und gepulvert, um es mit Aether zu digeriren, der ihm alle fette Subſtanz entzieht.

Das reine Legumin bildet, wenn es mit einer Pflanzen- ſäure, z. B. Weinſteinſäure erhitzt wird, eine dicke ſchleimige Flüſſigkeit, die, wenn ſie mit Waſſer verdünnt iſt, kaum ſauer ſchmeckt. Galläpfelaufguß bildet darin einen reichlichen weißen Niederſchlag, der ſich in der Wärme zuſammenzieht und gelb- lich wird. Aetzſublimat bewirkt in dieſer ſauren Flüſſigkeit keine bemerkenswerthe Veränderung; ebenſo verhalten ſich die eſſig- ſauren Verbindungen von Bleioxyd, Baryt und Thonerde. Sal- peterſaurer Baryt, ſalpeterſaures Bleioxyd, ſalzſaurer Kalk, ſchwefelſaures Kupferoxyd und Eiſenoxyd und überhaupt alle Metallſalze mit mineraliſcher Säure bringen in dieſer Auflöſung reichliche gallertartige Niederſchläge hervor.

Schwache Alkalien, wie eine ſtark verdünnte Auflöſung von kohlenſaurem Natron oder kohlenſaurem Ammoniak löſen das reine oder das mit Mineralſäuren verbundene Legumin ſehr ſchnell auf. Alkohol und Mineralſäuren bilden in dieſen Auf- löſungen reichliche weiße Niederſchläge.

Läßt man die Auflöſung des Legumins mit Kalkwaſſer ko- chen, ſo entſteht, ſelbſt bei Abſchluß von Luft, eine Gerinnung. Schwaches Barytwaſſer verhält ſich auf dieſelbe Weiſe wie Kalkwaſſer. *)

---

*) Von den übrigen Eigenſchaften und der Zuſammenſetzung des Legumins iſt ſchon im VI. Bande dieſes Werkes, S. 390 u. ſ. w. gehandelt worden. D. Ueberſ.

Protid Erythroprotid. Leucin.

4100. Als ich im Allgemeinen von der Einwirkung der Alkalien auf die neutralen ſtickſtoffhaltigen Stoffe am Anfang dieſes Kapitels geſprochen, habe ich geſagt, daß concentrirte Kalilauge bei ſeiner Reaction auf die Subſtanzen, welche Proteïn als Radikal enthalten, drei Körper von beſonderer Natur bildet: das Protid, Erythroprotid und das Leucin. Ich will nun das Verfahren angeben, welches man zur Darſtellung dieſer verſchiedenen Verbindungen befolgen kann.

Man läßt den thieriſchen Stoff ſo lange mit Kalilauge kochen, als ſich noch Ammoniak entwickelt; hierauf wird die Flüſſigkeit erkalten gelaſſen und mit Schwefelſäure geſättiget. Zuerſt ſcheidet ſich ſchwefelſaures Kali ab, welches man trennt, hierauf dampft man die abgegoſſene Flüſſigkeit bis zur Trockne ab. Endlich läßt man dieſen Rückſtand mehrmals mit Alkohol kochen, welcher ſchwefelſaures Kali zurückläßt und die Stoffe organiſcher Natur auflöst.

Die alkoholiſche Auflöſung ſetzt beim Erkalten das Erythroprotid als braune ölartige Tropfen ab Die dem freiwilligen Verdunſten überlaſſene Flüſſigkeit ſcheidet das Leucin aus und enthält dann nur mehr das mit ameiſenſaurem Kali gemengte Protid aufgelöst.

4101. Erythroprotid. Daſſelbe iſt, wenn es durch mehrmaliges Auflöſen in kochendem Alkohol gereiniget iſt, ſchön roth, weich und in Waſſer ſehr löslich. An der Luft zerfließt es nicht. Mit Metalloxyden bildet es roſenfarbige Niederſchläge. Leitet man in ſeine wäſſerige Auflöſung Schwefelwaſſerſtoff, ſo entfärbt ſie ſich, wird aber die entfärbte Flüſſigkeit in den luftleeren Raum neben Schwefelſäure geſtellt, ſo verliert ſie allmählig den Schwefelwaſſerſtoff und nimmt wieder die frühere Farbe an. Von einigen Metallſalzen wird das Erythroprotid aus ſeiner Auflöſung in Waſſer präcipitirt. Auch von Gerbeſäure wird es gefällt.

Dieſe Subſtanz beſitzt nach Mulder folgende Zuſammenſetzung:

C_{26}	56,12
H_{16}	5,64
Az_2	10,00
O_5	28,24
	100,00.

4102. Protid. Dieſer Körper, welcher zuletzt mit ameiſenſaurem Kali gemengt in der Auflöſung bleibt, enthält auſſerdem noch eine geringe Menge Erythroprotid. Um dieſes davon zu trennen, verdünnt man die vorhergehende Flüſſigkeit mit Waſſer und vermiſcht ſie ſo lange mit einer Auflöſung von neutralem eſſigſauren Bleioxyd, als noch ein Niederſchlag von Erythroprotid-Bleioxyd entſteht. Dann wird filtrirt und die farbloſe Flüſſigkeit mit baſiſchem eſſigſauren Bleioxyd vermiſcht, ſo lange ſich noch ein Niederſchlag bildet. Letzterer iſt eine Verbindung von Protid mit Bleioxyd. Nachdem man ihn gut mit Waſſer ausgewaſchen hat, vertheilt man ihn in Waſſer und zerſetzt ihn durch Schwefelwaſſerſtoff. Die filtrirte Flüſſigkeit hinterläßt nach dem Verdampfen das Protid als eine ſchwach gelbliche, amorphe, leicht zerreibbare Subſtanz, die ſich leicht in Waſſer löst und aus dieſer Löſung durch Gerbeſäure nicht präcipitirt wird.

Nach Mulder hat das Protid folgende Zuſammenſetzung:

C_{26}	59,04
H_{18}	6,67
Az_2	10,52
O_4	23,77
	100,00.

4103. Leucin. Dieſes entſteht nicht nur unter dieſem Umſtande, ſondern auch durch die Einwirkung der Schwefelſäure auf die Proteïnſtoffe. Aus der alkoholiſchen Auflöſung ſcheidet es ſich in glänzenden, dem Choleſterin ähnlichen Blättchen ab. Es iſt zerreiblich, geruchlos, geſchmacklos und fett anzufühlen. Ungefähr bei 170° ſublimirt es ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen. Es iſt neutral und verliert bei 108° kein Waſſer. Bei 17° erfordert es 28 Theile Waſſer zur Auflöſung und bei derſelben Temperatur 625 Theile Alkohol von 0,83 ſpec. Gewicht. In Aether iſt es vollkommen unauflöslich.

Mit kalter Salpeterſäure verbindet es ſich unverändert;

durch kochende Salpeterſäure wird es in flüchtige Produkte verwandelt. Kochende Salzſäure löst das Leucin ohne es zu verändern auf; vom Chlor aber wird es zerſetzt. Aetzende Alkalien haben darauf keine Wirkung. Aus der wäſſerigen Auflöſung wird es nur durch ein einziges Metallſalz, nämlich durch ſalpeterſaures Queckſilberoxydul präcipitirt.

Nach Mulder beſitzt das Leucin folgende Zuſammenſetzung:

C_{24}	55,8
H_{24}	9,1
Az_2	10,8
O_4	24,3
	100,0.

Leucinſalpeterſäure. Dieſe Säure wird gebildet, wenn man Leucin bis zur Sättigung in mäßig ſtarker Salpeterſäure auflöst. Es entweicht kein Gas und die Auflöſung erſtarrt bald zu einer Maſſe. Die Kryſtalle werden zwiſchen Filtrirpapier gepreßt, hierauf in Waſſer gelöst, welche Löſung man der freiwilligen Verdunſtung überläßt. Auf dieſe Weiſe wird die Säure im reinen Zuſtande erhalten.

Nach Mulder wird die Zuſammenſetzung der Leucinſalpeterſäure ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{24}\,H_{24}\,Az_2\,O_4,\;Az_2\,O_5 + H_2\,O.$$

Außerdem hat Mulder durch eine einfache Gleichung die Bildung der ſo eben beſchriebenen Körper aus dem Proteïn zu erklären geſucht.

Nach ihm hätte man:

$C_{160}\,H_{124}\,Az_{20}\,O_{24} + 9\,H_2\,O$, welche geben würden

2 Atome Protid	52 C +	36 H +	4 Az +	8 O
2 Atome Erythroprotid	52 C +	32 H +	4 Az +	10 O
2 Atome Leucin	48 C +	48 H +	4 Az +	8 O
1 Atom Ameiſenſäure	4 C +	2 H		+ 3 O
2 Atome Kohlenſäure	4 C			+ 4 O
4 Atome Ammoniak		24 H +	8 Az	
2 At. Proteïn + 9 At. Waſſer	160 C +	142 H +	20 Az +	33 O.

4104. Wir wollen hier die hauptſächliche Literatur zum Nachleſen der über die Proteïnſtoffe erſchienenen Arbeiten zuſammenſtellen.

Berzelius, Ann. de Chim. LXXXVIII, 26 u. ſ. w.; auch Trommsd. Journ. d. Pharm. XXIV, No. 1, S. 157; auch Schweigg. Journ. IX, 375 u. X, 142. — Lecanu, études chimiques sur le sang humain. Paris 1837; auch Ann. d. Pharm. XXVI, 69, 212 und 348. — Denis, sur le sang. Paris 1838. Sur les matières albumineuses. Paris 1842. — Mulder, Pogg. Annal. XXXVII, 594. XXXIX, 498. XL, 253. XLIV, 443. Ann. d. Pharm. XX, 202. XXII, 213. XXIV, 256. XXVIII, 73. XXXI, 127. XXXIII, 361. XXXVI, 68. XLVII, 300. Journ. f. prakt. Chem. IX, 436. X, 477. XVI, 129, 290, 297, 405, u. 410. XVII, 312, 332 u. 333. XVIII, 126. XIX, 189. XX, 340. XXXI, 281 u. 287. — C. G. Mitſcherlich, Pogg. Ann. XL, 106. — J. Vogel, Ann. d. Pharm. XXX, 20. — Liebig, Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIX, 129. — Varrentrapp u. Will, Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIX, 291. — Scherer, Ann. d. Chem. u. Pharm. XL, 1. — Jones, Ann. d. Chem. u. Pharm. XL, 65. — Dumas und Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. Dec. 1842. p. 385; auch Journ. für prakt. Chem. XXVIII, 398. — Bouchardat, compt. rend. XIV, 962; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIII, 120. — Schröder, Ann. d. Chem. u. Pharm. XLV, 55; auch Journ. f. prakt. Chem. XXXI, 309. — Ludwig, Ann. d. Chem. u. Pharm. LVI, 95.

Außerdem findet man in folgenden Werken noch nachſtehende Arbeiten über einzelne Proteïnſtoffe:

Fibrin.

Hatchett, Scher. Journ. VI, 308. — Fourcroy u. Vauquelin, mém. de l'institut des sciences et arts VI; auch Gehl. Journ. f. Chem. und Phyſ. II, 243. — Chevreul, Journ. de Pharm. X, 315. — Gay-Luſſac, Ann. de chim. et de phys. IV, 71. — Braconnot, Ann. de chim. et de phys. XIII, 118; auch Schweigg. Journ. XXIX, 348; auch Gilb. Annal. LXX, 395. — Michälis, Schweigg. Journ. LIV, 94. — J. Müller, Pogg. Annal. XXV, 537. — Letellier, compt. rend. XI, 877; auch Journ. für prakt. Chem. XXIII, 128. — Wurtz, Ann. de chim. et de phys. 3. sér. III, 253; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. LII, 291; auch Journ. f. prakt. Chem. XXXII, 501.

Albumin.

Scheele, Opusc. II, 104. — Hatchett, Scher. Journ. VI, 305. — Fourcroy, Ann. de Chim. III, 252 und VII, 146. — Schnau-

bert, Trommsd. Journ. d. Pharm. XII, No. 2, 75. — Thenard, Ann. de chim. LXVII, 320; auch Gilb. Annal. XXXI, 106. — Boſtock, Schweigg. Journ. XXIII, 395. — Link, Schweigg. Journ. XIV, 294. — Brande, Gilb. Ann. LXIV, 354. — Chevreul, Ann. de Chim. et de Phys. XIX, 25; auch Gilb. Annal. LXX, 379. — Prevoſt und Dumas, Ann. de chim. et de phys. XXIII, 52. — Chr. Gmelin, Schweigg. Journ. XXXVI, 217. — Laſſaigne, Ann. de chim. et de phys. XX, 97; auch Trommsd. n. Journ. VII No. 2, 146. Journ. de ch. méd. X, 680. J. de ch. méd. 2. sér. II, 478 u. 458; III, 161; VI, 121; VIII, 257 u. 261; auch Journ. f. pr. Ch. XI, 215; XXVI, 176 und 403. — Engelhart, Kaſtn. Archiv VI, 340. — Berzelius, Pogg. Ann. IX, 631; X, 247. — Bourdois und Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. XXX, 323; XXXI, 109. — F. Leo, Kaſtn. Arch. VIII, 316. — Orfila, Journ. de chim. méd. V, 116; auch Schweigg. Journ. LVI, 92. — Raspail, Ann. des scienc. d'obs. 1829. Mai p. 287; auch pharm. Centralblatt 1830 S. 348. — Couerbe, Ann. de chim. et de phys. XLI, 323, auch Schweigg. Journ. LVII, 112. — F. Roſe, Pogg. Ann. XXVIII, 132. — Hünefeld, Journ. f. pr. Chem. IX, 29. — G. Bird, Journ. f. prakt. Chem. IX, 29. — Geogeghan, Ann. d. Pharm. XXIV, 36. — Marchand, Journ. f. pr. Chem. XVI, 383. — Elsner, J. f. pr. Chem. XVII, 129 u. 138; auch Pogg. Annal. XLVII, 609. — Wittſtein, Repert. f. d. Pharm. LXXII, 162. — Wöhler, Ann. d. Chem. u. Pharm. XLI, 238. — H. Hoffmann, Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVI, 118. — Hruſchauer, Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVI, 348. — Andral und Gavarret, Ann. de Chim. et de Phys. 3. sér. VIII, 385. — Liebig, Ann. d. Ch. u. Pharm. LI, 286. — Wurtz, Ann. de Chim. et de Phys. 3 sér. XII, 217; auch J. f. pr. Chem. XXXII, 503; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. LII, 435.

Caseïn.

Scheele, Opusc. II, 101. — Chaptal, Ann. de chim. IV, 31. — Fourcroy und Vauquelin, Gehl. Journ. II, 638. — Gaspard Monge, Ann. de chim. XXXII, 287. — A. von Humboldt, Ann. de chim. et de phys. VII, 182. — Berzelius, Schweigg. Journ. XI, 277. — Schübler, Schweigg. Journ. XIX, 458. — Prouſt, Ann. de chim. et de phys. X, 29; auch Trommsd. n. Journ. IV, No. 1, 206. — Braconnot, Ann. de chim. et de phys. XXXV, 159; auch Trommsd. n. Journ. XVIII, No. 1, 270. Ann. de

chim. et de phys. XLIII, 337; auch Pogg. Annal. XIX, 34. Journ. de Pharm. XVII, 194; auch Trommsd. n. Journ. XXIV, No. 2, 228. — Frommherz u. Gugert, Schweigg. Journ. L, 72. — Benghaus, Archiv d. Pharm. XXV, 97. — Weſtrumb, Archiv. d. Ph. XXV, 107. — Brandes, Archiv d. Pharm. XXVIII, 129 und XXIX, 71. — Donné, compt. rend. 1839. 2. semestre, 367. — Fr. Simon, Arch. d. Pharm. 2. Reihe XVIII, 52. Journ. f. prakt. Chem. XIX, 257. — Rochleder, Ann. d. Chem. u. Pharm. XLV, 253.

Gliadin.

Einhof, Gehl. n. Journ. V, 131. — Taddei, Trommsd. n. Journ. IV, No. 2, 154; auch Schweigg. J. XXIX, 514. — Trommsdorff, Trommsd. n. Journ. VI, No. 1, 208. — Berzelius, Pogg. Annal. X, 247. — Heldt, Ann. d. Chem. u. Pharm. XLV, 198. — Mulder, Journ. f. prakt. Chem. XXXII, 176; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. LII, 419.

Emulſin.

Prouſt, Journ. de phys. LIV, 199; auch Gehl. n. Journ. V, 596. — Bucholz, Gehl. n. Journ. VI, 617. — A. Vogel, Schweigg. J. XX, 64. — Boullay, Ann. de chim. et de phys. VI, 40. — Pfaff, deſſen Materia medica VI, 136. — Bizio, Bibliot. italian. No. 91, 58. — Soubeiran, Journ. de Pharm. XII, 52, auch Trommsd. n. Journ. XII, No. 2, 117. — Payen u. Henry, Journ. de chim. méd. II, 156; auch Mag. d. Pharm. XV, 73. — Berzelius, Pogg. Annal. X, 251.

Legumin.

Einhof, Gehl. n. Journ. VI, 126 und 548. — Braconnot, Ann. de chim. et de phys. XXXIV, 68; auch Mag. d. Pharm. XVIII, 59. — Rochleder, Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVI, 155 u. L, 231. — Dumas und Cahours, Journ. de Pharm. 2. sér. IV, 376.

XIV. Kapitel.

Gallertartige Stoffe. Chondrin- und Leim- gebende Gewebe.

Hatchett, Phil. Transact. 1800, 369; auch Scher. Journ. VI, 290. — Boſtock, Nicholson Journ. XI, 244; auch Gehl. Journ. IV, 552. — John, Schweigg. Journ. XIV, 200. — Braconnot, Ann. de chim. et de phys. XIII, 113; auch Schweigg. Journ. XXIX, 344; auch Gilb. Annal. LXX, 390. — E. Davy, Schweigg. Journ. XXXI, 350. — Vauquelin, Journ. de phys. LXXXV, 127. — Thenard, mém. d'Arcueil II, 38. — Bouillon Lagrange, Ann. de chim. LIV, 24. — Chevreul, Ann. de chim. et de phys. XIX, 33: auch Gilb. Ann. LXX, 375. — J. Müller, Pogg. Annal. XXXVIII, 295 und 476. — C. G. Mitſcherlich, Pogg. Annal. XL, 129. — A. Vogel jun. Journ. f. prakt. Chem. XXI, 426; auch Journ. de Pharm. XXVII, 494. — Mulder, Pogg. Ann. XL, 279; auch Journ. f. pr. Chem. X, 484. Pogg. Ann. XLIV, 440; auch Ann. d. Pharm. XXVIII, 328; auch Journ. f. prakt. Chem. XV, 190. Ann. d. Pharm. XXVIII, 79; auch Journ. f. pr. Chem. XVI, 290. Ann. d. Pharm. XXXI, 124 und 332; auch Journ. f. prakt. Chem. XVII, 337 und 481. Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVI, 205; auch Journ. f. pr. Chem. XXXI, 318. Journ. f. pr. Chem. XXXI, 284 u. 286. — Bouſſingault, Ann. de Chim. et de phys. 3. sér. I, 257; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIX, 304; auch Journ. f. pr. Chem. XXIV, 173. — Scherer, Ann. d. Chem. u. Pharm. XL, 46 u. 49. — Perſoz, compt. rend. XIII, 141; auch Journ. f. pr. Chem. XXVI, 53. — Marchand, J. f. pr. Chem. XXVII, 83 u. XXXV, 305. — Schröder, Ann. d. Chem. u. Pharm. XLV, 52; auch Journ. f. pr. Chem. XXXI, 364. — v. Goudöver, Ann. d. Chem. u. Pharm. XLV, 62; auch J. f. pr. Chem. XXXI, 313.

4105. Die Haut, das Knochengewebe, die Knorpel und viele ähnliche thieriſche Gewebe beſitzen die wohl bekannte Eigenſchaft, dem kochenden Waſſer eine beim Erkalten zur Gallerte geſtehende Subſtanz abzutreten. Man hat lange geglaubt, daß dieſer Stoff immer der nämliche ſei, und hat ihn mit dem Namen Gallerte bezeichnet. In der neueren Zeit hat aber J. Müller erkannt, daß die Knorpel ein beſonderes Produkt liefern, welches er Chondrin genannt hat.

Dieſe beiden Stoffe ſind von den im vorhergehenden Kapitel abgehandelten durch die Geſammtheit ihrer Eigenſchaften und durch die Rolle, welche ſie im Organismus ſpielen, völlig verſchieden.

Bisher hat man ihre Gegenwart in den Pflanzen noch nicht erkannt. Obgleich ſie in den Thieren ſehr verbreitet ſind, machen ſie doch nur einen Beſtandtheil der Gewebe derſelben aus und kommen nicht in den Secretionsflüſſigkeiten und im Blute in wägbarer Menge vor.

Es iſt ſogar wahrſcheinlich, daß dieſe Stoffe noch nicht ſo in den Geweben vorhanden ſind, wie man ſie daraus beim Kochen mit Waſſer erhält. Die aufgelösten Stoffe haben wahrſcheinlich einige iſomeriſche Veränderung erlitten. Ihre Geſchichte bietet alſo noch einige Ungewißheit dar, die wir bezeichnen werden. Dieſelbe iſt innig mit jener der leimgebenden Gewebe verknüpft, weßhalb wir beide in demſelben Kapitel vereinigen müſſen.

Chondrin. Knorpelleim.

4106. Wenn man knochenfreie Knorpel einige Stunden lang mit Waſſer kochen läßt, ſo erhält man eine wenig gefärbte Auflöſung, welche beim Erkalten zu einer Gallerte erſtarrt. Die Subſtanz, welche aus den Knorpeln vom Waſſer aufgelöst wird und welche von J. Müller entdeckt worden iſt, unterſcheidet ſich vollkommen von der anderen Gallerte. Sie iſt von dieſem Gelehrten Chondrin genannt worden. Unſere Kenntniſſe dieſes ſonderbaren Produktes verdanken wir beſonders den Unterſuchungen Müllers, Mulders und Vogels jun.

Dieſe Subſtanz kann im reinen Zuſtande erhalten werden,

wenn man Rippenknorpel vom Menſchen oder Kalbe in ſehr dünne Stücke zerſchneidet und ungefähr 40 Stunden lang mit Waſſer kochen läßt. Die filtrirte Flüſſigkeit wird hierauf bis zur Gallerte-Conſistenz eingedampft und der Rückſtand zur Entfernung der letzten Spuren Fettes mit kochendem Aether behandelt. Auf dieſe Weiſe bekommt man das reine Chondrin.

Setzt man zu einer Auflöſung des Chondrins ſchwefelſaure Thonerde, Alaun, eſſigſaures Bleioxyd und ſchwefelſaures Eiſenoxyd, ſo erhält man voluminöſe Niederſchläge, während auf Zuſatz der nämlichen Reagentien zu einer Leimlöſung keine Trübung entſteht.

Beinahe alle Mineralſäuren und die meiſten organiſchen Säuren haben die Eigenſchaft, das Chondrin aus ſeiner Auflöſung zu präcipitiren.

Da einige der durch Säuren bewirkten Niederſchläge im geringſten Ueberſchuße des Reagens wieder auflöslich ſind, ſo iſt es ſehr ſchwierig, ſie zu erhalten, denn der Zuſatz einer zu großen Menge Säure verhindert die Bildung des Niederſchlages.

Will man z. B. die Präcipitation durch Schwefelſäure bewerkſtelligen, ſo darf man nur eine Spur dieſer Säure anwenden.

Die ſchweflige Säure bildet in der Auflöſung des Chondrins einen ſehr reichlichen Niederſchlag, der aber nicht die Eigenſchaft hat, ſich in einem Ueberſchuße dieſer Säure aufzulöſen.

Salpeterſäure bildet einen voluminöſen Niederſchlag, der ſich in überſchüſſiger Säure leicht wieder löst.

Phosphorſäure mit 3 Atomen Waſſer präcipitirt das Chondrin und löst es auch leicht wieder auf; der durch Pyrophosphorſäure gebildete Niederſchlag iſt hingegen in einem großen Ueberſchuße dieſer Säure unauflöslich. Das Verhalten des Chondrins zur Pyrophosphorſäure kann demnach auch als Merkmal benützt werden, um dieſe Säure von der nicht geglühten Phosphorſäure zu unterſcheiden.

Die phosphorige Säure bildet wie die Phosphorſäure einen in überſchüſſiger Säure löslichen Niederſchlag.

Fluorwaſſerſtoffſäure macht zuerſt die Auflöſung trübe, aber

bei ſtärkerem Zuſatz bildet ſich ein im Ueberſchuße dieſer Säure unauflöslicher Niederſchlag.

Leitet man einen Strom von kohlenſaurem Gas in eine verdünnte Auflöſung von Chondrin, ſo entſtehen ſogleich Flocken, welche anfangs wieder verſchwinden, dann bei fortgeſetztem Zuſtrömen von Kohlenſäure der Flüſſigkeit ein milchiges Anſehen geben und zuletzt ſich zu einem ſtarken, fein vertheilten weißen Niederſchlage vereinigen. Der gebildete Niederſchlag löst ſich in einem Ueberſchuße von Kohlenſäure nicht wieder auf. Beim Erwärmen wird er flüſſig, ebenſo, wenn man ihn einige Zeit lang der Luft ausgeſetzt läßt. Die klebrige Flüſſigkeit, in welche der Niederſchlag zerfließt, verhält ſich ganz wie Chondrin; durch Kohlenſäure entſteht darin von Neuem ein Niederſchlag. Setzt man zu dem durch Kohlenſäure gebildeten Niederſchlag eine geringe Menge irgend einer mit Waſſer verdünnten Säure, ſo bildet ſich ein dicker, von der Entweichung der Kohlenſäure herrührender Schaum, und es bleibt das Chondrin mit der angewandten Säure zurück. Der vorhergehende Niederſchlag wäre alſo merkwürdiger Weiſe als eine Verbindung des Chondrins mit Kohlenſäure zu betrachten.

Chlorſäure bildet in der Auflöſung des Chondrins einen in überſchüſſiger Säure löslichen Niederſchlag.

Der durch Arſenſäure entſtehende Niederſchlag löst ſich in einer größeren Menge Säure nicht wieder auf.

Spuren von Weinſteinſäure präcipitiren das Chondrin aus ſeiner Auflöſung; der Niederſchlag iſt im Ueberſchuße des Fällungsmittels nicht wieder löslich.

Oxalſäure und Citronenſäure verhalten ſich ebenſo zum Chondrin.

Alle hier angeführten Subſtanzen bringen in einer Auflöſung des gewöhnlichen Leimes keine Veränderung hervor.

Das Chondrin iſt von Mulder, Scherer und Vogel jun. mit folgendem Reſultat analyſirt worden:

	Mulder.	Scherer.	Vogel j.
Kohlenſtoff	50,61	50,89	48,97
Waſſerſtoff	6,58	6,96	6,53
Stickſtoff	14,44	14,90	14,55
Sauerſtoff ꝛc. . .	28,37	27,25	29,95
	100,00	100,00	100,00.

Die Einwirkung der Salzſäure auf Knorpel iſt ziemlich auffallend. Wir wollen in dieſer Hinſicht eine Beobachtung von Vogel jun. anführen.

Er ließ fein zerſchnittene Menſchenknorpel 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur mit Waſſer, welches mit Salzſäure ſchwach angeſäuert war, maceriren. Nach dieſer Zeit wurde das ſaure Waſſer abgegoſſen und die Knorpel ſo lange mit deſtillirtem Waſſer ausgewaſchen, bis das zuletzt abgegoſſene Waſſer nicht mehr von ſalpeterſaurem Silberoxyd getrübt wurde.

Die auf ſolche Weiſe behandelten Knorpel geben, wenn man ſie 24 Stunden lang mit Waſſer kochen läßt, eine vom Chondrin und gewöhnlichen Leim ganz verſchiedene Subſtanz. Die filtrirte nicht ſaure Flüſſigkeit wurde zur Honigconſiſtenz eingedampft, ohne zu einer Gallerte zu geſtehen. Der eingedampfte dunkelgelbe Rückſtand war weder klebend noch leimend, ſondern löſte ſich beim langſamen Trocknen in dünnen Blättern ab. Nach den Auflöſen in kochendem Waſſer brachte keine der Säuren, welche das Chondrin präcipitiren, in dieſer Auflöſung die geringſte Veränderung hervor.

Scherer hat einige chondringebende Gebilde analyſirt. Die von dieſem Chemiker erhaltenen Zahlen wollen wir mit jenen, welche Mulder bei einer Analyſe des Chondrins erhalten hat, in folgender Tabelle zuſammenſtellen.

	Rippenknorpel.	Rippenknorpel.	Mittlere Haut der Cornea.	Chondrin.
Kohlenſtoff . .	49,496	50,895	49,522	49,96
Waſſerſtoff . . .	7,133	6,962	7,097	6,63
Stickſtoff	14,908	14,908	14,399	14,44
Sauerſtoff . . .	28,463	27,235	28,982	28,59
Schwefel	——	——	——	0,38

Schröder hat das Atomgewicht des Chondrins durch Einwirkung des Chlors auf dieſen Körper zu beſtimmen geſucht. Leitet man Chlorgas in Chondrinlöſung, ſo entſteht ein beträchtlicher weißer Niederſchlag, der in der Flüſſigkeit vertheilt

bleibt, beim Trocknen an der Luft eine meergrüne Farbe annimmt und hart wird. Die Analyſe deſſelben hat folgende Zahlen gegeben:

Kohlenſtoff	46,11
Waſſerſtoff	6,09
Stickſtoff	13,71
Sauerſtoff	26,88
Chlor	7,21
	100,00,

woraus Schröder, welcher dieſen Niederſchlag als eine Verbindung von Chlor mit Chondrin anſieht und Chlorchondrin nennt, folgende Formel berechnet hat:

$$C_{64}\ H_{52}\ Az_{8}\ O_{14},\ Ch_{2}.$$

Leim. Gallerte.

4107. Unabhängig vom Chondrin iſt eine viel verbreitetere und viel länger bekannte Subſtanz vorhanden, welche beim Erkalten ihrer Auflöſung auch gallertartig wird und deshalb den Namen Gallerte, Gélatine bekommen hat.

Die Gallerte wird wegen ihrer Anwendung im Handel oft Leim, colle forte genannt; in dieſer Form enthält ſie fremde Stoffe, welchen ſie ihre gelbe oder dunkelbraune Farbe verdankt.

Im reinen Zuſtande iſt die Gallerte farblos, durchſichtig und beſitzt eine große Cohärenz, die aber nach den Geweben, woraus der Leim bereitet worden, doch verſchieden iſt. Sie iſt geruch- und geſchmacklos. Ihr ſpecifiſches Gewicht iſt größer als jenes des Waſſers; ſie reagirt weder ſauer noch alkaliſch. Beim Erhitzen wird ſie weich, verbreitet einen beſonderen Geruch, wird halbflüſſig, krümmt ſich, bläht ſich auf und verbreitet dann den Geruch nach verbranntem Horn. An der Luft entzündet ſie ſich ſchwierig, raucht, brennt nur einige Augenblicke lang und hinterläßt eine aufgeblähte, ſchwierig einzuäſchernde Kohle, deren Aſche aus phosphorſaurem Kalk beſteht. Bei der trockenen Deſtillation gibt die Gallerte viel Ammoniak und liefert im Allgemeinen die gewöhnlichen Deſtillationsprodukte ſtickſtoffhaltiger Stoffe.

In kaltem Waſſer erweicht ſie, ſchwillt auf, wird undurchſichtig, löst ſich aber darin nicht auf. Man weicht daher auch den zerſtoßenen Leim in kaltem Waſſer ein, um ihm die darin enthaltenen auflöslichen Salze, welche, indem ſie herauskryſtalliſiren, ſeine Zähigkeit vermindern, zu entziehen. Beim gelinden Erwärmen wird aber der Leim von einer kleinen Menge Waſſers gelöst. Die klare und farbloſe Auflöſung geſteht beim Erkalten zu einer durchſichtigen Gallerte, deren Conſistenz je nach der Concentration der Flüſſigkeit verſchieden iſt.

So nimmt Leim von ausgezeichneter Qualität ungefähr die ſechsfache Gewichtsmenge Waſſer auf, ohne ſich aufzulöſen, und bekommt dadurch das Anſehen einer Gallerte. Gewöhnlicher Tiſchlerleim abſorbirt beiläufig die dreifache Gewichtsmenge Waſſer. Ein Leim, welcher weniger Waſſer aufnimmt, iſt von niederer Qualität, und ein ſolcher, der in der Kälte löslich iſt, muß verworfen werden.

Eine Flüſſigkeit, die nur $\frac{1}{100}$ oder höchſtens 0,015 ihres Gewichtes Leim enthält, kann noch zu einer Gallerte geſtehen, enthält ſie aber nur $\frac{1}{150}$, ſo wird ſie nur gallertartig, ohne eigentlich feſt zu werden. Dieſe Erſcheinung wechſelt aber nach der Temperatur, denn im Winter geſteht die Flüſſigkeit leichter zur Gallerte als im Sommer. Löst ſich der Leim zu leicht auf, ſo bekommt man eine weniger feſte Gallerte. Außerdem bekommt man ein veränderliches Reſultat ſowohl bei verſchiedenen Geweben, als auch bei Leim von demſelben Gewebe, aber von ungleich alten Thieren.

Ebenſo variirt es auch in Folge der bei der Leimbereitung angewandten Sorgfalt; ſo verliert der Leim zum Theil die Eigenſchaft zur Gallerte zu geſtehen, wenn die Auflöſung über 100° erhitzt worden iſt, oder wenn ſie ſauer zu werden angefangen hat, oder auch wenn ſie öfter erwärmt und wieder kalt geworden iſt. Läßt man die Gallerte lange Zeit bei einer Temperatur von 16 bis 20° an freier Luft ſtehen, ſo wird ſie ammoniakaliſch und fault unter Verbreitung eines ſehr ſtinkenden Geruches. Der Zuſatz einer gewiſſen Menge Eſſigſäure ſchützt den Leim vor Fäulniß, ohne ſeine bindende Kraft zu zerſtören.

4108. Bei der Geſchichte der thieriſchen Gallerte ſtellt man unwillkührlich drei Produkte zuſammen, welche in Beziehung

auf ihr Verhalten zu Waſſer verſchieden ſind: 1) die thieriſchen Gewebe, woraus der Leim gewonnen wird; 2) die Auflöſung, die man hierbei erhält und die beim Erkalten zur Gallerte geſteht; 3) die eigentliche Gallerte oder den Leim. Dieſe drei Stoffe haben allerdings gewiſſe Eigenſchaften mit einander gemein, indem ſie ſich z. B. alle drei mit Gerbeſtoff vereinigen, allein in gewiſſen Beziehungen ſind ſie doch wieder von einander verſchieden.

So wird man, wenn man ein Gewebe mit Waſſer kochen und die Flüſſigkeit zur Gallerte geſtehen läßt, doch keine Subſtanz erhalten, die als Leim gut angewendet werden könnte. Läßt man aber die erhaltene Gallerte eindampfen und trocknen, und löst ſie hierauf wieder auf, ſo wird ſie einen guten Leim geben. Es iſt ſogar vortheilhaft, denſelben Leim mehrmals einzudampfen und wieder aufzulöſen, weil durch dieſe Operation ſeine Zähigkeit und Adhäſion vermehrt wird.

Man kann alſo mit Gannal ſagen, daß das thieriſche Gewebe, die daraus erhaltene Gallerte und der Leim, welchen dieſe liefert, drei verſchiedene Dinge ſind.

Ferner geben einige thieriſche Gewebe eine Gallerte, die zur Leimbildung durchaus untauglich iſt. Andere liefern eine Gallerte, welche einige Kennzeichen von Organiſation beibehält und dadurch beſondere Eigenſchaften erlangt. So wäre es nicht zu billigen, die mittelſt Kalbsfüße bereiteten Produkte, jene, welche die thieriſche Subſtanz der Knochen gibt, und diejenigen, die man aus der Hauſenblaſe gewinnt, für einerlei zu halten.

Die Hauſenblaſe liefert eine Gallerte, die man als organiſirt betrachtet und die folglich im Waſſer mehr ſuspendirt als aufgelöst iſt.

Die Gallerte aus Kalbsfüßen beſitzt ihrerſeits ſehr wenig Adhäſion und verliert durch allmähliges Eindampfen ihre leimende Eigenſchaft ganz.

Daraus muß man ſchließen, daß noch ein weiteres Studium der Gallerte und beſonders der verſchiedenen Arten derſelben zu machen iſt, und daß dieſes über noch unentſchiedene Fragen viel Licht verbreiten wird.

4109. Die Gallerte iſt in Alkohol nicht in bemerkenswerthem Grade löslich, und gießt man eine etwas concentrirte

warme Löſung davon in Alkohol, ſo gerinnt ſie zu einer weißen, zuſammenhängenden, elaſtiſchen und etwas faſerigen Maſſe, die ſehr feſt am Glaſe haftet und in kaltem Waſſer wie trockner Leim weich wird, ohne ſich darin aufzulöſen. Beim Verdampfen des Alkohols bleibt als Rückſtand ein geringer durchſichtiger Ueberzug, der in kaltem Waſſer ſehr löslich iſt, aber nicht zur Gallerte geſtehen kann. Der gewöhnliche trockene Leim gibt beim Behandeln mit Alkohol an dieſen eine gewiſſe Menge Fett und einige extraktive Stoffe ab. Die Gallerte iſt ferner in Aether und ſowohl in fetten als auch in flüchtigen Oelen vollkommen unauflöslich.

Dem Leim wird übrigens im gallertartigen Zuſtande durch Alkohol Waſſer entzogen, wodurch er ſich ſtark zuſammenzieht. Auf dieſe Art iſt es Gonnor gelungen, die Dimenſion eines auf einem ſehr waſſerhaltigen Leimblatte erhaltenen Abdruckes bedeutend zu verkleinern und dieſen in ſolcher Verkleinerung auf Stein überzutragen, wo er ein neues, dem erſteren ganz gleiches, nur mehr oder weniger verkleinertes Bild gab.

Macht man hingegen dieſe Abdrücke auf wenig waſſerhaltigem Leim, und befeuchtet dieſen hierauf mit Waſſer, ſo erhält man eine Ausdehnung des Blattes, welche das Bild mit derſelben Regelmäßigkeit vergrößert.

4110. Thenard hat beobachtet, daß wenn man Chlor in eine etwas concentrirte Leimlöſung leitet, jede Gasblaſe ſich mit einer weißen elaſtiſchen Subſtanz umgiebt, welche auf die Oberfläche der Flüſſigkeit mitfolgt und im Augenblick, wo die Blaſe berſtet, eine weiße, zähe, leimende Maſſe zurückläßt, welche beim Kneten ein ſchillerndes Anſehen bekommt. Es bedarf nur wenig Chlor, um alle Gallerte zu präcipitiren, und ſobald Chlor im Ueberſchuß vorhanden iſt, wird der Niederſchlag hellgelb. Die Flüſſigkeit enthält freie Salzſäure, und es bleibt nur eine ſehr geringe Menge einer thieriſchen Subſtanz in Auflöſung. Die mit dem Chlor verbundene Gallerte iſt in Waſſer und Alkohol unauflöslich; ſie reagirt ſauer, welche Eigenſchaft man ihr durch Kneten mit lauwarmem Waſſer nehmen kann; ſie riecht nach Chlor oder vielmehr nach chloriger Säure, und verliert dieſen Geruch ſelbſt nach langem Auswaſchen mit reinem Waſſer nicht. Dieſer ſonderbare Körper

enthält Leim in Verbindung mit chloriger Säure, und wahrſcheinlich iſt darin der Leim in ſeiner Zuſammenſetzung etwas verändert, wie dieß die Bildung der in der Flüſſigkeit bleibenden Salzſäure beweist. Löst man dieſe Verbindung in einer Probirröhre über Queckſilber in ätzendem Ammoniak auf, ſo entwickelt ſich unter ſchwachem Aufbrauſen Stickſtoffgas, und die Maſſe verwandelt ſich in einen blaſigen Schleim, der nach und nach flüſſiger wird.

Die eben beſprochene weiße Subſtanz, welche ſich in Geſtalt eines Schaumes abſcheidet, kann ohne Veränderung nicht bei 100° getrocknet werden, denn bei dieſer Temperatur ſchmilzt ſie und färbt ſich braun. Iſt ſie einmal bei 30 bis 40° im luftleeren Raume getrocknet, ſo verbreitet ſie nicht mehr den Geruch nach chloriger Säure und hält dieſe Säure in einem bleibenden Verhältniß zurück.

Mulder hat aus der Analyſe dieſer Subſtanz folgende Zahlen erhalten:

Kohlenſtoff	46,52
Waſſerſtoff	5,84
Stickſtoff	15,54
Sauerſtoff	23,41
Chlorige Säure	8,69
	100,00.

Dieſe Zahlen entſprechen einer Verbindung von 4 Atomen Gallerte mit 1 Atom chloriger Säure: $4(C_{26}\ H_{20}\ Az_4\ O_5) + Ch_2\ O_3$.

Vor dem Trocknen enthält dieſe Subſtanz viel mehr chlorige Säure, wovon ſie während des Trocknens einen Theil verliert; im feuchten Zuſtande beſteht dieſe Verbindung aus 2 Atomen chloriger Säure und 3 Atomen Gallerte.

Die klare Flüſſigkeit, aus der ſich dieſe Subſtanz ausgeſchieden hat, enthält eine große Menge Salzſäure. Wird ſie mit Ammoniak überſättiget und eingedampft, ſo erhält man einen Rückſtand, aus dem Alkohol Salmiak und eine geringe Menge einer rothgefärbten extraktiven Materie auflöst. Die Menge der letzteren iſt ſo klein, daß ſie nur als unweſentlich betrachtet werden kann. Der in Alkohol unauflösliche Rück-

ſtand iſt weiß und beſitzt ganz die Zuſammenſetzung und Eigenſchaften der Gallerte.

Die nicht getrocknete Verbindung der Gallerte mit chloriger Säure wird in concentrirter Eſſigſäure gallertartig und löst ſich darin auf; dieſe Auflöſung wird durch Waſſer getrübt, Cyaneiſenkalium bringt aber darin keinen Niederſchlag hervor.

Die Auflöſung, aus der durch Chlor die Gallerte präcipitirt worden iſt, gibt nach dem Sättigen mit kohlenſaurem Kali und Eindampfen ein Gemeng von Chlorkalium und einer geringen Menge einer gelben extraktiven Subſtanz, welche beim Verbrennen einen Leimgeruch verbreitet.

Weder Brom noch Jod bilden mit der Gallerte der durch Chlor entſtehenden ähnliche Verbindungen.

4111. Die concentrirte Schwefelſäure verändert den Leim auf eine ſehr merkwürdige Art und verwandelt ihn in Leimzucker, Leucin ꝛc.

Salpeterſäure verwandelt den Leim mit Beihülfe der Wärme in Oxalſäure.

Concentrirte Eſſigſäure macht eingeweichten Leim durchſichtig und löst ihn dann auf; die Löſung wird nicht gallertartig, behält aber die leimende Eigenſchaft. Verdünnte Säuren nehmen aber dem Leim nicht die Eigenſchaft, beim Erkalten zur Gallerte zu geſtehen.

4112. Verdünnte Aetzlaugen und ſelbſt concentrirtes Ammoniak entziehen dem Leim nicht die Eigenſchaft, zu gelatiniren, aber ſie trüben ſeine Auflöſung und ſchlagen daraus phosphorſauren Kalk nieder. Eingeweichter Leim löst ſich bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Kalilauge auf, hinterläßt aber dabei einen weißen Rückſtand, der hauptſächlich aus phosphorſaurem Kalk beſteht. Sättiget man die Auflöſung genau mit Eſſigſäure und dampft ab, ſo gelatinirt ſie nicht; die veränderte und mit dem beim Eindampfen zurückbleibenden eſſigſauren Kali verbundene Gallerte iſt in Alkohol löslich. Schwefelſäure präcipitirt aus dieſer Auflöſung ſchwefelſaures Kali in Verbindung mit veränderter Gallerte; löst man dieſen Niederſchlag in Waſſer auf und überläßt die Flüſſigkeit dem freiwilligen Verdampfen, ſo kryſtalliſirt ſie bis auf den letzten Tropfen. In der wäſſerigen Auflöſung des Salzes entſtehen reich-

liche Niederſchläge durch Galläpfelaufguß, Queckſilberchlorid und baſiſches ſchwefelſaures Eiſenoxyd.

Läßt man Gallerte mit Kalilauge kochen, ſo entweicht eine große Menge Ammoniak und die Gallerte wird dabei in ein Gemeng von ungefähr 4 Theilen Leimzucker und 1 Theil Leucin verwandelt. Man muß das Kochen ſo lange fortſetzen, als ſich noch Ammoniak entwickelt. Man neutraliſirt hierauf die Flüſſigkeit genau mit Schwefelſäure, dampft zur Trockne ein und erſchöpft die Maſſe mit kochendem Alkohol von 0,83, wobei ſchwefelſaures Kali als Rückſtand bleibt. Die alkoholiſche Auflöſung wird im Waſſerbade zur Trockne eingedampft und der Rückſtand mit kleinen Mengen Alkohols von 0,82 behandelt; das löslichere Leucin wird von Alkohol aufgenommen, während man als Rückſtand den Leimzucker erhält, welchen man durch mehrmaliges Umkryſtalliſiren reiniget.

Kalkhydrat verändert die Leimlöſung nicht, ſondern wird von dieſer nur in großer Menge aufgelöſt.

4113. Die Gallerte verbindet ſich mit mehreren Salzen. Ihre Auflöſung löst eine große Menge friſch präcipitirten phosphorſauren Kalkes auf, weßhalb man von dieſem Salze oft eine ſo große Menge im käuflichen Leim findet.

Weder eine Auflöſung des gewöhnlichen Alauns, noch eine ſolche, zu welcher man ſo viel Alkali geſetzt hat, bis ſich darin ein bleibender Niederſchlag von baſiſch ſchwefelſaurer Thonerde zu bilden anfing, bringen weder kalt noch warm einen Niederſchlag in der Leimlöſung hervor. Aber auf Zuſatz eines Alkali fällt die Gallerte mit baſiſcher ſchwefelſaurer Thonerde als ein Niederſchlag nieder, der wie reine Thonerde ausſieht.

Neutrales ſchwefelſaures Eiſenoxyd wird durch Leimlöſung nicht getrübt, ſetzt man aber zuvor zur Eiſenauflöſung ſo viel Ammoniak, daß eine tief dunkelrothe Flüſſigkeit entſteht, ſo präcipitirt dieſe den Leim in Geſtalt eines dicken, zähen, hellrothen Coagulums. Wird eingeweichter Leim in eine ſolche Auflöſung gelegt, ſo wird er hart, roth und durchſichtig. Vermiſcht man eine neutrale Auflöſung von ſchwefelſaurem Eiſenoxyd mit Leimlöſung, ſo präcipitirt ſich beim Kochen eine Verbindung von Gallerte mit baſiſchem ſchwefelſauren Eiſenoxyd in rothgelben Flocken.

Neutrales und baſiſches eſſigſaures Bleioxyd bringen in der Leimauflöſung keinen Niederſchlag hervor.

Vermiſcht man nach und nach eine Leimlöſung mit einer Auflöſung von Queckſilberchlorid, ſo entſteht eine ſchnell wieder verſchwindende Trübung. Dieſe Erſcheinung dauert fort, bis man eine gewiſſe Menge des Reagens zugeſetzt hat, welches in größerer Menge den Leim in Geſtalt eines weißen, zuſammenhängenden und ſehr elaſtiſchen Coagulums präcipitirt. Aehnliche Niederſchläge erhält man mit ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul und -Oxyd und mit Chlorzinn.

Silber- und Goldauflöſungen präcipitiren den Leim nicht, allein unter Mitwirkung des Sonnenlichtes wird von dieſem eine gewiſſe Menge des Metalls reducirt. Die Gallerte wird von ſchwefelſaurem Platinoxyd in braunen zähen Flocken niedergeſchlagen, die auf dem Filtrum ſchwarz werden und ſich dann leicht zerreiben laſſen. H. Davy betrachtet dieſes Platinſalz als ein ſicheres Reagens für Gallerte.

4114. Aus den Verſuchen von Mulder geht hervor, daß der Gerbeſtoff mehrere beſtändige Verbindungen mit der Gallerte bilden kann. Setzt man reinen Fiſchleim zu einer Auflöſung von reiner Gerbeſäure, ſo wird eine neutrale Verbindung präcipitirt, welche aus 1 Atom Gallerte, 1 Atom Gerbeſäure und 2 Atomen Waſſer beſteht. Dieſe Verbindung bildet weiße käſeartige Flocken, welche beim Trocknen gelbbraun werden, zuſammenkleben und ſich in eine harte, brüchige, leicht-zerreibbare Maſſe verwandeln.

Es iſt dieß aber nicht die einzige Verbindung, die man darſtellen kann. So enthalten nach H. Davy 100 Theile der Verbindung der Gallerte mit Eichengerbeſäure 54 Theile Gallerte und 46 Th. Gerbeſäure oder 100 der erſteren verbinden ſich mit 85,2 der letzteren. Schiebel, der faſt daſſelbe Reſultat erhalten hat, ſagt, daß 100 Theile aufgelöſter Gallerte beim Präcipitiren mit einem großen Ueberſchuß einer Auflöſung von 1 Theil Eichenrinde-Extract in 9 Th. Waſſer ſich mit 118,5 Theilen Gerbeſtoff verbinden. Miſcht man hingegen eine ſehr verdünnte Auflöſung des Eichenrinde-Extrakts zur Leimauflöſung, ohne alle Gallerte zu präcipitiren, ſo entſteht ein lang-

ſam ſich abſetzender Niederſchlag, welcher auf 100 Theile Gallerte 59,25 Th. Gerbeſtoff enthält.

Die Gallerte iſt alſo in dieſen Niederſchlägen mit verſchiedenen Mengen Gerbeſäure verbunden, die ſich unter ſich wie 1, $1\frac{1}{2}$ und 2 verhalten.

Die Gallerte nimmt von anderen Gerbeſtoffarten andere Quantitäten auf, aber nie unter 60 Theile auf 100 Th. Gallerte, wenn die vermiſchte Flüſſigkeit Gerbeſtoff in Ueberſchuß enthält.

Für Unterſuchungen in der Thierchemie wäre es manchmal wichtig, Gerbeſäure und Leim von einander trennen zu können, was aber nicht gelingt. Eine verdünnte Auflöſung ſowohl von ätzendem als kohlenſaurem Alkali zieht daraus viel Gerbeſtoff aus und läßt gallertartige, ſchleimige, aufgeſchwollene Maſſen zurück, welche mit Hülfe der Wärme ſich wie Leim im Alkali auflöſen. Nach ihrer Abſcheidung findet man, daß das Alkali eine gewiſſe Menge Leim aufgenommen hat, und digerirt man die fraglichen Maſſen mit Waſſer, ſo löst dieſes ein wenig Gallerte auf, während der Reſt ſich in die oben erwähnte, langſam ſich abſetzende Verbindung von Gallerte und Gerbeſtoff verwandelt.

Die Gallerte beſitzt nach Mulder folgende Zuſammenſetzung:

C_{26}	50,37
H_{20}	6,33
Az_4	17,95
O_5	25,35
	100,00.

Beim langen Kochen einer Leimlöſung verliert dieſe die Eigenſchaft, beim Erkalten eine Gallerte zu bilden. Aus den Unterſuchungen von Goudöver und Mulder geht hervor, daß der Leim bei 55 bis 100 ſtündigem Kochen mit Waſſer von dieſem eine gewiſſe Menge binde und ſich in eine Verbindung von 4 Atomen Leim mit 1 Atom Waſſer verwandle. Durch Einwirkung des Chlors auf eine Auflöſung des durch Kochen veränderten Leims entſteht ein gallertartiger Niederſchlag, der als eine Verbindung von 5 Atomen Gallerte mit 2 Atomen chloriger Säure angeſehen werden kann.

Durch die Einwirkung eines Gemenges von Schwefelſäure und ſaurem chromſauren Kali wird die Gallerte in Kohlenſäure, Cyanwaſſerſtoffſäure, Benzoylwaſſerſtoff und Ammoniak, welches mit der Schwefelſäure verbunden bleibt, verwandelt. Bisweilen bildet ſich bei dieſer Reaction ſtatt der Cyanwaſſerſtoffſäure Ameiſenſäure, und überdieß findet neben der Bildung obiger Produkte immer die Erzeugung einer kleinen Quantität flüchtiger und riechender Fettſäuren ſtatt.

Leimzucker.

4115. Dieſes Produkt wurde nebſt Leucin von Braconnot durch Einwirkung der Schwefelſäure auf Leim erhalten. Ferner bildet es ſich, wie ſchon erwähnt, beim Kochen des Leims mit Kalilauge. Nach Braconnot läßt man zur Darſtellung deſſelben 12 Grammen gepulverten Leim 24 Stunden lang mit dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelſäure digeriren; nach Verlauf dieſer Zeit, während welcher ſich die Farbe der Flüſſigkeit nicht verdunkelt hat, ſetzt man 1 Deciliter Waſſer hinzu und läßt die Miſchung 5 Stunden lang unter zeitweiſer Erneuerung des verdampften Waſſers kochen. Die gehörig verdünnte, mit Kreide geſättigte, filtrirte und eingedampfte Flüſſigkeit liefert einen Syrup, in dem ſich, wenn man ihn einen Monat lang ſtehen läßt, körnige Kryſtalle bilden, welche am Boden des Gefäßes ſtark anhängen und einen ſehr deutlichen zuckerigen Geſchmack beſitzen. Werden dieſe Kryſtalle mit ſchwachem Alkohol gewaſchen, um den Syrup, womit ſie verunreiniget ſind, wegzubringen, ſo erhält man ſie beinahe rein. Man kann ſie übrigens durch ein- bis zweimaliges Umkryſtalliſiren vollſtändig reinigen.

Der Leimzucker kryſtalliſirt ziemlich leicht in körnigen Warzen, wenn ſeine Auflöſung in der Wärme concentrirt worden iſt, und auf der Oberfläche der Flüſſigkeit bildet ſich beinahe immer ein kryſtalliniſches Häutchen. Beim langſamen Verdunſten erhält man ſehr harte körnige Kryſtalle, die zwiſchen den Zähnen knirſchen und die Form abgeplatteter Prismen oder rhombiſcher, gruppirter Tafeln beſitzen. Sein ſüßer Geſchmack kommt ungefähr jenem des Traubenzuckers gleich. Seine Auf-

löslichkeit in Waſſer kommt jener des Milchzuckers nahe. Seine Auflöſung gibt mit Bierhefe kein Anzeichen von Gährung. In ſtarkem Alkohol iſt er beinahe unauflöslich. Wird er der Deſtillation unterworfen, ſo erhält man daraus einen leichten weißen Sublimat und ammoniakaliſche Produkte. Dieſer Zucker, der durch einige äußere Eigenſchaften dem Milchzucker ähnlich iſt, unterſcheidet ſich von dieſem gänzlich durch ſeine Reactionen und beſonders durch ſein Verhalten zur Salpeterſäure. Es bildet ſich nämlich hierbei keine Schleimſäure, aber eine andere beſondere Säure, welche Braconnot Leimzuckerſalpeterſäure genannt hat.

Nach Braconnot haben ſich Mulder und Bouſſingault damit beſchäftiget, die Zuſammenſetzung des Leimzuckers auszumitteln. Letzterer Chemiker hat aus ſeinen Analyſen folgende Formel berechnet:

C_{32}	34,00
H_{36}	6,36
Az_{8}	20,05
O_{14}	39,59
	100,00.

Die Verbindungen dieſes Zuckers mit Bleioxyd und Silberoxyd werden durch folgende Formeln ausgedrückt:

$C_{32}\,H_{30}\,Az_{8}\,O_{11}$, 4 AgO und

$C_{32}\,H_{30}\,Az_{8}\,O_{11}$, 4 PbO.

Die Verbindung des Leimzuckers mit Kupferoxyd wird gleichfalls ausgedrückt durch:

$C_{32}\,H_{30}\,Az_{8}\,O_{11}$, 4 CuO.

Daraus folgt, daß der waſſerfreie Zucker, wie er in den vorhergehenden Verbindungen vorhanden iſt, ausgedrückt werden muß durch:

C_{32}	37,55
H_{30}	5,86
Az_{8}	22,16
O_{11}	34,43
	100,00.

Leimzuckerſalpeterſäure. Acide nitro-saccharique.

4116. Die Leimzuckerſalpeterſäure wird durch Auflöſung des Leimzuckers in verdünnter Salpeterſäure bereitet. Man erwärmt gelinde und dampft langſam ein, wobei Kryſtalle erſcheinen. Beim Erkalten der Auflöſung geſteht dieſe ſogar zu einer kryſtalliniſchen Maſſe, die gepreßt wird. Die Säure reiniget man dann durch mehrmaliges Umkryſtalliſiren.

Während der Auflöſung des Leimzuckers in der Salpeterſäure iſt keine Gasentwicklung zu bemerken.

Die Leimzuckerſalpeterſäure iſt in Waſſer leicht löslich; ihr Geſchmack iſt ſauer und zugleich etwas ſüß. Die im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Säure beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

C_{32}	1200,0	17,35
H_{48}	300,0	4,32
Az_{16}	1416,4	20,48
O_{40}	4000,0	57,85
	6916,4	100,00.

Bei 110° verliert die Säure in einem lange unterhaltenen trockenen Luftſtrom $4\frac{1}{2}$ Proc. Waſſer, wobei ſie aber ſchwach braun wird.

Zieht man dieſes Waſſer von obigen Zahlen ab, ſo bekommt man:

C_{32}	1200,0	18,2
H_{42}	262,1	4,0
Az_{16}	1416,4	21,5
O_{37}	3700,0	56,3
	6578,5	100,0.

Leimzuckerſalpeterſaures Silberoxyd kryſtalliſirt in ſchönen Nadeln, verpufft nicht und verändert ſich ſehr ſchnell unter Lichteinfluß.

Leimzuckerſalpeterſaures Kali kryſtalliſirt leicht und verpufft wie Salpeter.

Die Zuſammenſetzung dieſer beiden Salze wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$C_{32}\ H_{34}\ Az_{16}\ O_{33},\ 4\ AgO \text{ und}$$
$$C_{32}\ H_{34}\ Az_{16}\ O_{33},\ 4\ KO.$$

Leimzuckerſalpeterſaures Kupferoxyd kryſtalliſirt in ſchön azurblauen Nadeln und verpufft über 160°. In dieſem Salze hat die Säure dieſelbe Zuſammenſetzung, wie nach ihrem Austrocknen im luftleeren Raume. Die Formel deſſelben iſt:

$$C_{32}\ H_{48}\ Az_{16}\ O_{40},\ 8\ Cu\ O.$$

Es ſcheint erwieſen zu ſein, daß die Leimzuckerſalpeterſäure durch directe Vereinigung des Leimzuckers mit waſſerhaltiger Salpeterſäure entſtehe. Die kryſtalliſirte Säure läßt ſich zuſammengeſetzt betrachten aus:

$$C_{32}\ H_{36}\ Az_{8}\ O_{14},\ 4\ Az_{2}\ O_{5} + 6\ H_{2}\ O.$$

Die Zuſammenſetzung der in den Salzen beſtehenden Säure kann ausgedrückt werden durch:

$$C_{32}\ H_{30}\ Az_{8}\ O_{11},\ 4\ Az_{2}\ O_{5} + 2\ H_{2}O.$$

Die leimzuckerſalpeterſauren Salze können angeſehen werden entweder als eine Verbindung eines ſalpeterſauren Salzes mit Leimzucker oder als eine Verbindung von Salpeterſäure mit einer Leimzuckerverbindung. Man kann die leimzuckerſalpeterſauren Salze ſogar unmittelbar darſtellen durch Vereinigung einer Leimzuckerverbindung mit Salpeterſäure oder der ſalpeterſauren Salze mit Leimzucker.

XV. Kapitel.

Bereitung des Leims, der Knochengallerte und Knochenkohle.

4117. Unter den Stoffen, welche beim bloßen Kochen mit Waſſer Leim geben können, ſind einige, die wegen ihres häufigen Vorkommens oder wegen der beſonderen Qualität des daraus entſtehenden Produktes zu verſchiedenen induſtriellen Zwekken benützt werden. Man bereitet daraus theils eine Gallerte, die in mehr oder minder hohem Grade leimende Eigenſchaften beſitzt und deßhalb als Leim gebraucht wird, theils eine reine und geſchmackloſe Gallerte, welche als Nahrungsmittel dienen kann. Wir wollen nun die bei verſchiedenen Umſtänden angewandten Verfahrungsarten einzeln betrachten und die dabei erhaltenen Produkte kennen lernen.

Der Leim wird ſeit undenklichen Zeiten aus Häuten und weichen thieriſchen Stoffen gewonnen. Darcet hat gezeigt, daß man aus Knochen, wenn ſie gehörig behandelt werden, auch Leim erhalten kann, der dem nach dem alten, noch größtentheils angewandten Verfahren geſottenen Leim nicht nachſteht. Aber nur die Behandlung der Knochen mit Salzſäure kann ein gutes Reſultat geben; was das andere Verfahren anbelangt, wobei nämlich die Knochen in einem verſchloſſenen Gefäße der Einwirkung des Waſſers oder des Dampfes ausgeſetzt werden, ſo wird durch die hohe Temperatur, die man zum Ausziehen der Gallerte anwendet, dieſe nothwendig verändert; das erhaltene Produkt kann alſo nicht dieſelbe leimende Eigenſchaft haben und iſt im Waſſer immer mehr oder weniger löslich.

Die weichen thieriſchen Stoffe, woraus man Leim ſieden kann, ſind zahlreich; die hierzu am meiſten angewandten ſind:

Abfälle von nicht gegerbten Häuten aus den Lohgerbereien, Weißgerbereien, Saffiangerbereien, ꝛc., ꝛc.; von den Haaren befreite Haſenfelle; Pergamentabſchnitzel; Flechſen, Gedärme und ſogar Muskeln aller Thiere; mit einem Worte, alle thieriſchen Stoffe, welche beim bloßen Kochen mit Waſſer eine Gallerte geben.

Wir wollen hier die Menge des Leims anführen, welche aus einigen dieſer Stoffe erhalten wird.

	Menge des fabricirten Leims.
Von fleiſchigen Theilen befreite und enthaarte Abfälle der Weißgerbereien	0,44 bis 0,46
Oberhaut von Ochſenfellen	ungefähr 0,30
Abſchnitzel von Buenos-Ayres Ochſenhäuten, in welche die aus Braſilien kommenden Waaren verpackt werden	0,56 bis 0,60
Dicke Flechſen von Rindsfüßen nebſt kleinen Knochen und Muskeltheilen	0,35
Pergamentabſchnitzel	0,62
Abſchnitzel aus den Lohgerbereien; Ohrlappen von Hammeln, Kälbern, Füße mit den Sehnen, kleine Knochen; Abſchnitzel von den Häuten, ꝛc. dieſe Stoffe geben, wenn ſie ächt ſind, . .	0,38 bis 0,42
Abſchnitzel von den Suronen, in welche der Indigo verpackt wird	0,50 bis 0,55
Kalbsköpfe von den Gerbereien	0,44 bis 0,48
Haſen- und Kaninchenfelle	0,54.

4118. Jedesmal wenn die friſchen zum Leimſieden gebräuchlichen Stoffe nicht ſogleich verwendet werden, muß man ſie einer Behandlung unterwerfen, um ſie bis zur Verwendung aufbewahren zu können.

Dieſe Aufbewahrung bildet oft die Baſis eines beſondern Induſtriezweiges, welcher zum Zweck hat, der Gährung der Rohſtoffe vorzubeugen und ſie zu trocknen, um Transportkoſten zu vermeiden. Man gelangt zu dieſem Zweck, wenn man ſie einfach 15 bis 20 Tage lang in Kalkmilch, die man öfter erneuert, maceriren läßt. Nachdem man ſie aus dem Kalkbad gezogen, breitet man ſie an der freien Luft aus, um ſie abtropfen und trocknen zu laſſen, was beſchleuniget wird, wenn man ſie

täglich mehrmals mit einer Gabel wendet. Sind die Stoffe hinreichend getrocknet, ſo verpackt man ſie und verſendet ſie an den Leimfabrikanten.

Das Kalkwaſſer dient zum Auflöſen des Blutes und einiger weicher Theile; es greift die Oberhaut an und beſtimmt das Gewebe, ſich leichter in Leim zu verwandeln. Vor der Anwendung dieſer Leimſtoffe (colles matières) vervollſtändiget der Leimfabrikant gewöhnlich dieſe Wirkung dadurch, daß er jene in ſchwache Kalkmilch taucht, wodurch noch einige thieriſche Stoffe aufgelöst werden. Sind die Leimſtoffe gut angeſchwollen und durchdrungen, ſo ſpült man ſie mehrmals mit Waſſer aus, um den Kalküberſchuß wegzuwaſchen, dann werden ſie auf einem gepflaſterten Fußboden oder auf Horden ausgebreitet, und öfter gewendet, um den freien Kalk, der den Leim beim Sieden verändern könnte, mit Kohlenſäure zu verbinden.

4119. Nach dieſen vorläufigen Operationen werden die zubereiteten Leimſtoffe ſogleich in den Keſſel gethan, den man damit voll macht.

Der Keſſel iſt von Kupfer oder Eiſen; er ſteht unmittelbar über der Feuerung, und ſein Boden, der innen gewölbt iſt, damit er dem Feuer beſſer widerſtehe, iſt an ſeinem abhängigſten Theil mit einem Hahn verſehen, um die Leimlöſung abfließen zu laſſen. Er muß mit einem doppelten, durchlöcherten und leicht hinwegzunehmenden Boden verſehen ſein, der dazu dient, die unmittelbare Berührung der Stoffe mit dem eigentlichen Boden des Keſſels zu verhindern. Ein einfacher und in jeder etwas bedeutenden Fabrik leicht einzuführender Handgriff würde darin beſtehen, die Leimſtoffe in den Keſſel mittelſt eines Metallnetzes zu bringen, welches die Rückſtände zurückhalten würde und welches man nach jeder Operation herausheben könnte. Ein kleiner Kranich oder ein einfacher Flaſchenzug könnte auf dieſe Weiſe 3 oder 4 im Kreiſe aufgeſtellte Keſſel bedienen und würde einen großen Theil der Handarbeit erſparen.

In ſolchem Falle wäre es ſehr leicht, die leimgebenden Stoffe nach dem Princip des ununterbrochenen Erſchöpfens zu behandeln, d. h. dieſelben allmählig in die drei Keſſel gelangen zu laſſen. Der erſte Keſſel würde bei ununterbrochener Arbeit eine Auflöſung enthalten, welche ſchon in den beiden anderen Keſſeln ge-

weſen iſt, und in den dritten Keſſel käme reines Waſſer. Auf dieſe Art würden die Rohſtoffe beſſer, und und was noch wichtiger iſt, ſchneller erſchöpft werden. Die Ausziehung der Gallerte würde man gewiß noch mehr durch eine im Keſſel angebrachte Centralröhre, wie dieß bei den Circulations-Auslaugeapparaten der Fall iſt, erhöhen. Indem die Leimlöſung beſtändig von unten nach oben und von oben nach unten circuliren würde, würde auch die Berührung unaufhörlich erneuert und dadurch die Ausziehung erleichtert werden. Es darf nicht überſehen werden, daß man in ſolchem Falle den Keſſel mit einem Deckel zu verſchließen hätte. Die Operation würde auch beſſer vor ſich gehen und die Heitzung billiger ſein, wenn von einem einzigen Dampfkeſſel aus die drei Keſſel, in deren doppelten Boden man den Dampf leiten würde, erwärmt würden.

Das bei der Leimfabrikation vorzuherrſchende Princip beſteht darin, die Temperatur hinlänglich niedrig zu halten und die Ausziehung mit großer Schnelligkeit zu bewerkſtelligen. Auſſerdem verändert ſich die Gallerte und gibt nur einen wenig klebenden und im Waſſer zum großen Theil auflöslichen Leim.

Wie auch der angewandte Ausziehungsapparat ſein möge, die Operation wird im Allgemeinen auf folgende Weiſe vorgenommen. Wenn der Keſſel eine gehörige Menge leimgebender Stoffe enthält, ſo füllt man ihn bis zu $\frac{2}{3}$ mit Waſſer an Iſt das Waſſer ſchon ein wenig warm, ſo iſt dieß für die Schnelligkeit des Ausziehens und zur Erſparniß von Brennmaterial um ſo beſſer; in einigen Siedereien leitet man auch die Verbrennungsprodukte, welche vom Keſſel weggehen, unter einen zweiten mit Waſſer angefüllten Keſſel, der hinlänglich hoch geſtellt iſt, um ihn ganz in den erſten entleeren zu können.

Iſt alles hergerichtet, ſo macht man unter dem Keſſel Feuer an. So wie das Waſſer zu ſieden beginnt, ſenken ſich die Stoffe allmählig, während das Volumen der Flüſſigkeit zunimmt und zuletzt jene ganz überſchwemmt. Es iſt dann gut, die Oberfläche von Zeit zu Zeit zu erneuern, was durch Umrühren der Stoffe mit einem hölzeren Rührſcheit geſchieht. Man läßt ſogar durch den Hahn am Boden des Keſſels einen Theil der Auflöſung ab, und ſchüttet dieſen auf die Oberfläche. Dieſe Manipulationen

würden ſich von ſelbſt und viel beſſer in den oben angeführten Circulationsapparaten machen.

4120. Iſt die Operation ſo weit gediehen, ſo gibt es mehrere Arten, ſie zu beendigen, welche ſich aber alle hauptſächlich auf zwei Methoden zurückführen laſſen. Die eine, welche die zäheſten Produkte von beſter Qualität liefert, beſteht in der Trennung der aufgelösten Produkte, ſo daß ſie ſo kurz als möglich über dem Feuer bleiben. Nach der anderen, welche Produkte von ziemlich ſchönem Anſehen aber von geringerer Güte gibt, wird mit dem Kochen der Stoffe ſo lange fortgefahren, bis ſie ganz geſchmolzen ſind. In dieſem Falle bleibt die in den erſten Stunden der Operation ausgezogene Gallerte bis zum Ende der Kochhitze ausgeſetzt und verändert ſich unvermeidlich. Die Produkte dieſer zweiten Methode ſtehen übrigens in ziemlich gutem Rufe, welchen ſie vielmehr ihrem ſchönen Anſehen als ihrer Qualität verdanken. In Frankreich ſind ſie im Handel unter dem Namen Givet'ſcher Leim, colle Givet bekannt. Der Leim nach engliſcher Art reiht ſich an den nach letzterem Verfahren geſottenen an. Der flandriſche Leim hingegen gehört zu jenem nach erſterer Methode bereiteten und iſt von ausgezeichneter Qualität, wenn man bei ſeiner Bereitung alle gehörige Sorgfalt verwendet hat.

Die zweite Methode gibt auch den ſogenannten Pariſer Leim, der unſere Produkte ſo lange in Mißcredit gebracht hat, ſelbſt noch, als man ſie in Paris eben ſo gut und beſſer als anderswo machte. Dieſer Leim wird kaum mehr zu etwas anderem angewendet als zu einigen Zwecken, wozu man wirklich mangelhafter Produkte bedarf. So iſt er beſſer als jeder andere zur Hutmacherei, weil er ſehr hygroskopiſch iſt und dem Filz eine gehörige Geſchmeidigkeit ertheilt.

Arbeitet man nach der erſten Methode, um die Produkte zu trennen, ſo muß man das Feuer oder den Dampf abſperren, ſobald als die Leimlöſung concentrirt genug iſt, um beim Erkalten zu einer feſten Gallerte zu geſtehen, die Flüſſigkeit eine Viertelſtunde lang ruhig ſtehen laſſen und dann langſam durch den Hahn am Boden in einen unteren, zuvor auf 100° erwärmten Keſſel ablaſſen. Dieſer Keſſel muß mit einem ſchlechten Wärmeleiter umgeben ſeyn, damit darin die Tem-

peratur der Auflöſung hoch genug bleibe, daß die fremden, in der Flüſſigkeit ſchwebenden Körper ſich abſetzen können. Nach 4 bis 5 ſtündiger Ruhe läßt man den Leim in die Formen ab.

Während man die Leimlöſung klar werden läßt, übergießt man die im Keſſel bleibenden leimgebenden Stoffe wieder mit warmem Waſſer aus dem obern Keſſel. Man fährt dann mit dem Kochen fort, bis auch die neue Leimlöſung concentrirt genug iſt, um beim Erkalten zu erſtarren, worauf man ſie mit derſelben Sorgfalt, wie das erſtemal, ablaufen läßt. Endlich wird die Operation zum drittenmale wiederholt; da aber die hierbei erhaltene Flüſſigkeit nicht dicht genug iſt, um zur Maſſe zu geſtehen, ſo concentrirt man ſie durch Zuſatz von Leimabſchnitzeln von einer vorhergegangenen Operation. Iſt dieß nicht hinreichend, ſo dampft man die Auflöſung im Klärkeſſel ſelbſt, der zu dieſem Zwecke mit einer Feuerung verſehen iſt, ſchnell ein.

Was die Rückſtände betrifft, ſo werden dieſe gleich darauf noch ganz warm aus dem Keſſel unter eine ſtarke Preſſe gebracht, in welcher der größte Theil der noch dazwiſchen befindlichen Flüſſigkeit ausgepreßt wird. Man vereiniget dieſe Flüſſigkeit mit jener der dritten Auskochung.

Iſt die Leimlöſung dieſer dritten Auskochung gehörig concentrirt, ſo muß man, damit ſie ſich gut kläre, ungefähr $\frac{1}{500}$ Alaunpulver hinzuſetzen, ſtark umrühren, hierauf die Flüſſigkeit 4 bis 5 Stunden lang ruhig ſtehen laſſen, wobei der Keſſel, um einem Wärmeverluſt vorzubeugen, zugedeckt bleibt.

Die drei nach einander erhaltenen Auskochungen geben offenbar Leim von verſchiedener Qualität; indeſſen iſt der bei den zwei letzten Auskochungen erhaltene Leim noch beſſer als der von Givet.

4121. Um den Leim nach dem zweiten Verfahren zu bereiten, giebt man in den Keſſel ſogleich alles Waſſer, welches nöthig iſt, um der Auflöſung der in den leimgebenden Stoffen enthaltenen beinahe ganzen Leimmenge nach dem Kochen die gehörige Concentration zu geben, damit ſie beim Erkalten zu einer Maſſe geſtehe.

Man verlängert alſo das Kochen der Stoffe, bis ſie ganz geſchmolzen ſind. Es muß alles vermieden werden, was die Auflöſung trüben könnte; man ſchöpft die mit Kalk vermengte fette Subſtanz, die ſich während des Siedens ausſcheidet, ab

und läßt die Flüſſigkeit vorſichtig in den unteren Keſſel ab, wo ſie durch Zuſatz von $\frac{1}{650}$ Alaunpulver geklärt wird. Damit ſich die Flüſſigkeit gut kläre, muß man ſie auf dem Nebenofen wieder zum Sieden erhitzen. Nach einer Stunde läßt man endlich das Feuer ausgehen, deckt den Keſſel zu, läßt die warme Flüſſigkeit einige Stunden lang abſetzen und hierauf in die Formen laufen.

Der im Siedekeſſel gebliebene Rückſtand wird noch einmal mit Waſſer ausgekocht; die daraus erhaltene ſchwache Auflöſung dient bei der folgenden Operation ſtatt reinen Waſſers; was den Rückſtand ſelbſt anbelangt, ſo wird er, wie beim erſten Verfahren, ausgepreßt.

Wenn auch das Sieden des Leims verſchieden iſt, ſo iſt dieß nicht mit den folgenden Operationen der Fall, welche, wie auch das Verfahren des Auskochens ſey, doch dieſelben ſeyn können und in folgendem beſtehen.

4122. Die Formen, in welche man die Leimlöſung laufen läßt, ſind gewöhnlich von Tannenholz und oben etwas breiter, damit der Leimkuchen leicht herausgenommen werden könne. Dieſe Formen müſſen ſehr reinlich gehalten werden, weil ſie ſonſt ein Herd der Gährung wären und der Leim dadurch an Qualität verlieren würde; vielleicht wäre es ſogar gut, ſie durch ebenſo geformte Formen von Zink zu erſetzen. Will man die Formen füllen, ſo werden ſie auf feſten und vollkommen horizontalen Geſtellen nebeneinander geſtellt. Auf die erſte zu füllende Form legt man einen breiten Trichter mit flachem Boden, der an ſeinem vorſpringenden Rande aufliegt, hierauf ſtellt man in dieſen Trichter ein kleines Sieb, um die Unreinigkeiten des Leimes, welchen ein Arbeiter mit einem Eimer hineingießt, aufzuſammeln. Auf dieſe Weiſe wird jede Form ihrerſeits vollgefüllt. Der unter den Formen befindliche ſteinerne Boden muß etwas geneigt und ſo beſchaffen ſeyn, daß man den verlorenen Leim auffammeln kann.

Der Raum, worin die Formen ſtehen, muß ſo kühl als möglich gehalten werden, damit die Leimlöſung beſſer und ſchneller zur Gallerte erſtarre. Die Fabrikanten müſſen deßhalb bei der Wahl des Platzes und bei der Errichtung der Fabrik darauf achten, damit dieſe wichtige Bedingung erfüllt werde. Mit den oben beſprochenen For-

men von Zink wäre es möglich und hätte wahrſcheinlich keinen Nachtheil, daß das Geſtehen des Leims durch Eintauchen der Formen in langſam ſich erneuerndes Waſſer beſchleuniget würde. Bei der gegenwärtig üblichen Methode geſteht der Leim erſt binnen 12 bis 18 Stunden; iſt er gehörig erſtarrt, ſo werden die Formen ſogleich auf die Trocknenböden gebracht, deren Wände jedem Winde ausgeſetzt ſind und mit leichten Läden verſchloſſen werden können. Die Leimkuchen werden von den Wänden der Form mittelſt einer großen Meſſerklinge losgemacht, welche man mit Waſſer befeuchtet, um das Anhängen des Leimes zu verhindern, worauf man die Form auf einem zuvor mit einem Schwamm benetzten Tiſche umſtürzt. Beim Emporheben der Formen bleiben die Kuchen auf dem Tiſche. Man zerſchneidet ſie in horizontale Tafeln mittelſt eines Kupferdrahtes, der wie ein Sägeblatt in einen Rahmen geſpannt iſt und deſſen zu nehmende Richtung durch Richtſcheite, welche in mit der Dicke einer Leimtafel gleichen Abſtänden angebracht ſind, angezeigt wird. Nach dieſer erſten Theilung werden die Tafeln wieder je nach der Dimenſion der Oberfläche, die man den Leimblättern geben will, zerſchnitten. Zur Erleichterung ſind dieſe Dimenſionen auf der unteren Oberfläche des Leimkuchens in tiefen Linien vorgezeichnet, zu welchem Zwecke die Formen auf ihrem Boden erhabene, zu einander ſenkrecht ſtehende Linien haben müſſen.

Grenet, der die Fabrikation von Leim höherer Qualität mit Erfolg betreibt, ſchneidet die Leimkuchen in außerordentlich dünne Blätter. In dem Maße, als die Leimkuchen zerſchnitten ſind, werden die Blätter vorſichtig auf Fäden gelegt, welche in hölzernen Rahmen ausgeſpannt ſind. Iſt die Oberfläche der Fäden gehörig mit Leim bedeckt, ſo ſtellt man die Rahmen in einer Entfernung von 5 bis 6 Centimetern übereinander, indem man ſie auf Leiſten ſchiebt, welche an einem vertikalen Geſtelle befeſtiget ſind.

4123. Das Trocknen des Leims iſt einer der von äußeren Einflüßen am meiſten abhängigen Theile der Fabrikation. Die äußere Temperatur, der Zuſtand der Atmosphäre üben auf das Produkt, beſonders während der erſten Tage, einen ſonderbaren Einfluß aus. Eine zu hohe Temperatur erweicht den

Leim, ſo daß dieſer durch die Maſchen des Fadennetzes geht und ſo ſtark an die Fäden anklebt, daß man dieſe in kochendes Waſſer tauchen muß, um den Leim hinwegzubringen. Froſtkälte verurſacht ein Gefrieren des dazwiſchen befindlichen Waſſers, wodurch die Leimtafeln zerſpringen, in welchem Falle man beinahe immer den Leim umzuſchmelzen gezwungen iſt. Ein Ungewitter, der elektriſche Zuſtand der Atmosphäre ſind hinreichend, um allen beim Trocknen befindlichen Leim, ſelbſt denjenigen, der ſchon ſeit 2 bis 3 Tagen auf den Fäden liegt, zu verderben, in welchem Falle man einen außerordentlichen Schaden hat.

Ein ſelbſt ſehr leichter Nebel, wenn man ihn in den Trocknenboden gelangen läßt, greift den Leim an, verringert ſeinen Werth und nöthiget oft, ihn ganz oder theilweiſe umzuſchmelzen.

Ein trockener und warmer Wind hat den Nachtheil, den Leim zu ſchnell zu trocknen, wodurch er ſich ſchnell verzieht und überall zerſpringt. Das einzige Mittel, welches man gegen alle dieſe Nachtheile anzuwenden vermag, beſteht darin, daß man während der heißen Tage und bei großer Kälte die Arbeit einſtellt; die günſtigſte Zeit iſt alſo das Frühjahr und der Herbſt. Außerdem iſt das mehr oder minder vollſtändige Verſchließen der Läden des Trocknenbodens das einzige Mittel, welches man gegen den Einfluß der Witterung während der Arbeitszeit zu gebrauchen im Stande iſt. Es iſt wahrſcheinlich, daß man dahin gelangen könnte, die Arbeit nicht unterbrechen zu müſſen, wenn man zum voraus alle nöthige Vorſicht bei der Errichtung der Fabrik und beſonders zur Conſtruction einer Trocknenſtube mit erhitzter Luft, welche bei ſchlechter Jahreszeit die Wirkung der äußeren Luft erſetzen könnte, gebrauchen würde.

Wie dem auch ſeyn möge, wenn der Leim vom Trocknenboden mit freier Luft kommt, iſt er noch zu geſchmeidig, um ſogleich in den Handel gebracht werden zu können, weßhalb man ihn vollends in einer Trocknenkammer austrocknen muß.

Endlich macht man den Leim auch noch glänzend, um ihm ein ſchönes Ausſehen zu geben. Zu dieſem Zwecke taucht man die einzelnen Tafeln in ein Gefäß voll warmen Waſſers, reibt ſie hierauf ſtark mit einer genetzten Bürſte und legt ſie auf Horden, die man in die Trocknenkammer bringt. Einige Stun-

den ſind hinreichend, um alles Waſſer, womit die Tafeln befeuchtet worden, zu verjagen; man kann ſie dann in Fäſſer packen und verſenden.

4124. Ein gut fabrizirter Leim muß ſich nach allen beſchriebenen Operationen durch folgende Eigenſchaften auszeichnen:

Er iſt wenig oder nicht gefärbt, ziemlich klar und von muſchligem Bruche; die Ränder der Tafeln müſſen etwas wellenförmig gebogen ſein. Beim Eintauchen in kaltes Waſſer ſchwillt er ſtark an, ohne ſich aufzulöſen. So kann man im Handel Kämme von ſogenannter künſtlicher Schildkrötenſchale ſehen, welche aus Leim erſter Qualität gemacht ſind; dieſe Kämme erlangen, wenn man ſie in kaltes Waſſer taucht, ein beträchtliches Volumen, ohne ſich indeſſen aufzulöſen, was aber der Fall ſein würde, wenn man zu ihrer Fabrikation zu lange gekochten Leim nehmen würde.

Ein Leim, der alle ſo eben bezeichneten Eigenſchaften beſitzt, iſt am zäheſten und widerſteht der Feuchtigkeit am beſten; man kann ihn kaum anders als nach dem erſten Verfahren erhalten, nämlich nach jenem, welches im mehrmaligen Auskochen der Rohſtoffe, jedesmal während kürzerer Zeit und mit einer geringeren Waſſermenge beſteht.

Der nach dem zweiten Verfahren bereitete Leim iſt immer minder zähe und im kalten Waſſer mehr oder weniger löslich. Manchmal wird er ſo ſchlecht fabrizirt, daß er aus der Luft viel Feuchtigkeit anzieht. Der ſogenannte Pariſer- oder Hutmacher-Leim iſt davon ein auffallendes Beiſpiel.

Wir wollen nun die verſchiedenen Leimſorten des Handels nach ihrer Qualität geordnet durchgehen und bei jeder einzelnen anführen, welche Modifikation der zwei allgemeinen Methoden, unter welchen man alle einzelnen Verfahrungsarten vereinigen kann, bei ihrer Fabrikation befolgt wird.

1°. Die ſchönſte Qualität der käuflichen Leimſorten iſt ohne Widerrede jene, welche in der Fabrik von Grenet zu Rouen fabrizirt wird. Dieſer Fabrikant hat in ſeiner Fabrik die auf die beſten Principien gegründeten Fabrikations-Methoden zu vereinigen gewußt. Als Rohſtoffe wendet er die Häute junger Thiere und Knorpel von Kalbsknochen an. Er trägt Sorge, die Temperatur der Leimlöſung nicht zu ſehr zu

erhöhen und beſonders die Ausziehung des Leims zu bethätigen, wodurch er dieſen ſchönen weißen und durchſichtigen Leim erhält, der im Handel unter dem Namen Grenetin, Grenetine ſo wohl bekannt iſt.

Grenet bereitet auch Leim-Oblaten, oder vielmehr dünne und vollkommen glatte Leimblätter zur Verfertigung ſolcher Oblaten. Man erhält ſie, wenn man Leim auf vollkommen horizontales Spiegelglas, welches mit einem der Dicke des zu bildenden Blattes gleichen Rande verſehen iſt, ausgießt. Die Glasplatte wird mit Rindsgalle ſchlüpfrig gemacht, weil ohne dieſe Vorſicht das Glas durch das durchs Trocknen des Leims verurſachte Zuſammenziehen den Glanz verlieren würde. Nach dem Erkalten ſchneidet man den Leim mittelſt eines Kneifes in rechtwinklige Vierecke oder Oblaten, welche man in die Trocknenkammer bringt.

Der Grenetin-Leim dient zur Bereitung nahrhafter Gallerte, zum Klären der Weine, zur Appretur gewiſſer Zeuge; mit einem Wort, er erſetzt für einige Zwecke die Hauſenblaſe.

2°. Die beſten Leimſorten nach dem Grenetin, welches ſo zu ſagen ein Luxusprodukt iſt, ſind die nach dem Verfahren des mehrmaligen Auskochens und Trennens der Produkte erhaltenen, und beſonders der mittelſt Salzſäure erhaltene Knochenleim.

Man kann die Eintheilung der käuflichen Leimſorten auch auf folgende Weiſe vornehmen, wornach ihre Qualität innig mit ihrer Abkunft verknüpft iſt.

1°. Knochenleim mittelſt Salzſäure. Dieſer iſt der beſte Leim; das Grenetin und der Leim von Rouen, Buchsweiler geben davon eine Vorſtellung.

2°. Leim aus den Häuten wilder Thiere. Er iſt ſehr gut und bildet den holländiſchen, kölniſchen, flandriſchen, engliſchen, Givet'ſchen, ꝛc. Leim.

3°. Leim aus den Häuten zahmer Thiere; dieſer iſt der ſchwächſte. Der Elſäßer-, ſchwäbiſche, deutſche und der Pariſer Leim gehören in dieſe Kategorie.

4125. Die Anwendungen der Gallerte und des Leims ſind außerordentlich zahlreich. Die erſtere dient, wie wir ge-

ſehen haben, zur Bereitung gallertiger Nahrungs- und Arzneimittel, Bouillon, Gallerte-Bäder, ꝛc.

Den Leim von ſchöner Qualität wendet man zum Schlichten und Appretiren baumwollener Zeuge und Tücher an; er wird auch ſtatt der Hauſenblaſe zur Bereitung des Heftſparadraps oder engliſchen Pflaſters, taffetas d'Angleterre, und zur Verfertigung von durchſichtigen Tafeln, plaques Rochon, welche mit ſo vielem Vortheile die Horntafeln erſetzen und früher auf Schiffen ſtatt der Glasſcheiben dienten, gebraucht.

Um dieſe Leimtafeln von großer Durchſichtigkeit zu erhalten, bereitet man warm eine Auflöſung von Hauſenblaſe oder ſchönem Leim, in welche man gut ausgeſpannte Gaze von Meſſingfaden taucht. Man läßt ein wenig trocknen und wiederholt hierauf das Eintauchen, bis die Tafeln die gehörige Dicke haben. Um dieſe künſtlichen Fenſterſcheiben vor Feuchtigkeit zu ſchützen, werden ſie außen gefirnißt. Man begreift, daß für eine ſolche Anwendung der weißeſte und durchſichtigſte Leim immer den Vorzug haben muß.

Der Leim höherer Qualität erſetzt auf ökonomiſche Weiſe die Hauſenblaſe beim Klären der Weine; aber nicht, um Bier zu klären, wozu man ſeine Anwendung mit Unrecht empfohlen hat. Letzteres Getränk enthält nämlich keinen Gerbeſtoff, welcher durch Gallerte präcipitirt werden könnte, es kann alſo nur mittelſt Hauſenblaſe, welche bei der Anwendung noch ihre membranöſe Struktur behält, geklärt werden.

Die ſchönen Leimſorten dienen auch noch zur Bereitung von flüſſigem Leim, den man durch Zuſatz von Alkohol oder 5 Procent Salzſäure vor Fäulniß ſchützt und welcher zur Befeſtigung der orientaliſchen Eſſenz, essence d'Orient, im Inneren der falſchen Perlen gebraucht wird. Ferners verwendet man ſie zur Bereitung pharmaceutiſcher Kapſeln von allen Formen, von Oblaten zum Verſiegeln, Viſitenkarten, künſtlichen Blumen, endlich zur Darſtellung des Mundleims, colle à bouche, welchen die Zeichner ſo häufig zum Leimen ihrer Zeichnungspapiere anwenden. *)

*) Der Mundleim wird durch Kochen einer Leimlöſung mit Zucker und arabiſchem Gummi bereitet. D. Ueberſ.

Der gewöhnliche Leim hat noch wichtigere Anwendungen als die ſo eben aufgezählten. Jedermann kennt ſeinen Gebrauch als klebende Subſtanz in der Tiſchlerei, Kunſtſchreinerei, ꝛc.

Früher wurde er zum Leimen des Papiers in großer Menge angewendet; allein ſeit der Fabrikation des Maſchinenpapiers gebraucht man ihn faſt nur mehr für Zeichnungspapier.

Der Leim dient zur Bereitung von Steinpappe, carton pierre, und zur Verfertigung von Schwärzewalzen für Buchdrucker; der Hutmacher gebraucht ihn zur Zubereitung ſeiner Filze, ꝛc. Endlich benützt man in neueſter Zeit vollkommen gut fabricirten Leim in der Kammmacherei zur Bereitung künſtlicher Schildkrötenſchale.

4126. Wir haben im Vorhergehenden öfters des Knochenleims erwähnt, ohne ins Nähere ſeiner Bereitung einzugehen, weil wir nämlich in einem einzigen Artikel alles vereinigen wollten, was auf dieſen Induſtriezweig Bezug hat, worüber wir nun einige Details umſtändlich mittheilen wollen.

Zwei ganz verſchiedene Methoden, die Anwendung der Säuren und jene des Dampfes geben uns das Mittel, den Knochenleim zu erhalten.

Dieſe beiden Verfahrungsarten erreichen denſelben Zweck; allein im erſten Falle bleibt der Leim im Rückſtand, während er im zweiten aufgelöst wird und das Knochenſkelett zurückbleibt, welches dann zur Fabrikation von Beinſchwarz verwendet werden kann.

4127. Knochenleim durch Säuren. Wir haben ſchon im erſten Bande dieſes Werkes Gelegenheit gehabt, von dieſem Verfahren, welches im Jahr 1812 Darcet zuerſt im Großen verſuchte, zu ſprechen.

Behandelt man die Knochen mit ſehr verdünnter Salzſäure, ſo werden die Kalkſalze, welche in den Knochen enthalten ſind, ganz aufgelöst, und man erhält als Rückſtand das Zellgewebe, welches indem es ganz die urſprüngliche Form der Knochen beibehält, durchſichtig und biegſam geworden iſt.

Dieſes Gewebe dient, wenn es durch fleißiges Auswaſchen gehörig gereinigt iſt, zur Bereitung der Gallerte und unter eini-

gen Umſtänden zu jener des Leims. Um dieſes Reſultat zu erlangen, braucht man die erweichten Knochen nur in einen zur Hälfte mit Waſſer angefüllten Keſſel zu thun und das Ganze kochen zu laſſen. Die Gallerte löst ſich vollſtändig auf, und man erhält davon ungefähr 15 bis 22 Procent vom Gewicht der angewandten Knochen. Horntheile geben im Allgemeinen 25 und die gewöhnlichen Knochen höchſtens 15 Proc.

Die Knochen werden vor der Behandlung mit Salzſäure mit kaltem Waſſer ausgewaſchen, um fremde Stoffe hinwegzunehmen, welche einen Theil der Säure unnütz verbrauchen würden. Man zerkleinert ſie hierauf in Stücke, wie man es bei der Fabrikation der Knochenkohle macht, und zieht durch Auskochen mit Waſſer das Fett aus, welches in ihrem Gewebe enthalten ſeyn kann. Die ausgekochten Knochen werden hierauf in großen hölzernen Bottichen mit einem gleichen Gewichte Salzſäure übergoſſen, welche mit der gehörigen Menge Waſſers verdünnt iſt, daß die Stärke der Säure von 22° auf 6° Beaumé ſinke. Die Bottiche müſſen an einem ſchattigen kühlen Orte ſtehen, weil bei etwas hoher Temperatur auch die thieriſche Subſtanz angegriffen werden könnte. Man kann durch ſtärkere Verdünnung der Säure der Wirkung einer zu hohen Temperatur vorbeugen und ebenſo muß man im Winter die Säure weniger verdünnt anwenden. Nach 24 Stunden läßt man die ſaure Auflöſung ab und in untere Behälter laufen, welche neue Knochen enthalten, die durch die freie Säure ausgezogen werden, worauf man die Flüſſigkeit durch eine gleiche Menge neuer Säure erſetzt. Mit einem Worte, um die geringſte Menge Säure zu verbrauchen, müſſen die Knochen methodiſch ausgezogen werden; und berechnet man alles, ſo gelangt man zu dem Schluße, daß man zur Auflöſung alles phosphorſauren Kalkes ein dem der Knochen gleiches Gewicht Salzſäure angewendet hat.

Man braucht im Ganzen ungefähr 10 Tage um den phosphorſauren Kalk gehörig aufzulöſen, ohne die Gallerte anzugreifen. Nach Verlauf dieſer Zeit wäſcht man die zurückgebliebenen Knorpel 5 bis 6mal mit kaltem Waſſer aus, um die letzten Spuren Säure hinwegzunehmen. Erlaubt es die Lokalität, ſo wirft man die ausgezogenen Knochen in fließendes Waſſer,

und übergießt ſie in Kufen mit Kalkmilch oder einer ſchwachen Auflöſung von kohlenſaurem Natron, worin man ſie einige Tage lang liegen läßt.

Will man mittelſt der erweichten Knochen Leim fabriciren, ſo muß man ſie nach dem Einkalken vollſtändig trocknen und bis zur für dieſe Fabrikation günſtigſten Jahreszeit in Magazinen aufbewahren. Ohne dieſe Vorſicht würde man Produkte von minder guter Qualität erhalten, weßhalb es nothwendig zu ſeyn ſcheint, dem Kalk Zeit zu laſſen, um ſich mit Kohlenſäure verbinden zu können. Schattenmann hat gefunden, daß das vorgängige Trocknen ſogar unumgänglich nöthig iſt, indem der Kalk die Gallerte immer verändern und ſehr verſchlechtern kann.

In Buchsweiler kocht man die getrockneten Knorpel, um ſie in Leim zu verwandeln, in Keſſeln von Kupfer oder beſſer von Eiſenblech und ſelbſt von Gußeiſen an freier Luft dreimal hintereinander aus, damit ſie vollſtändiger erſchöpft und die Auflöſung concentrirter werde. Dieſe Auflöſung, welche gerade mit ſo viel Waſſer erhalten worden, um das Eindampfen zu vermeiden, wird in einer mit einem ſchlechten Wärmeleiter umgebenen Kufe ruhig ſtehen gelaſſen, worauf man ſie klar in mit Blei ausgefütterte hölzerne Formen laufen läßt. Die erkalteten und aus den Formen genommenen Kuchen werden in dünne Tafeln geſchnitten, welche man auf Netzen trocknen läßt, die jenen bei der Fabrikation des gewöhnlichen Leims angewandten gleich ſind.

Der nach dem eben beſchriebenen Verfahren und mit aller möglichen Sorgfalt bereitete Leim iſt von ausgezeichneter Qualität und ſogar beſſer als der aus den Thierhäuten gewonnene Leim. In einer großen Fabrik nimmt man folgende Ausbeute an: 1) Von 300 Kilogrammen Horntheilen oder Kopfknochen und Hirnſchale, welche mit 300 Kilogr. Salzſäure behandelt werden, bekommt man 100 Kilogr. Rückſtand, welcher beſtimmt 66 und ſelbſt 70, alſo 22 bis 23 für 100 Gewichtstheile Knochen ausgezeichneten Leim gibt; 2) von 450 anderen Knochen, die man mit 450 Kil. Säure behandelt, hat man gleichfalls 100 Rückſtand und 66 bis 70 Leim, mithin 14 bis 15 Proc. vom Gewicht der Knochen.

Unter denſelben Umſtänden gibt das noch zu beſchreibende Verfahren mittelſt geſpannten Dampfes nur 15 Procent Leim von ziemlich ſchlechter Qualität. Ungeachtet dieſer großen Differenz in den Produkten wird das Verfahren mittelſt Salzſäure ſehr wenig angewendet, während das andere in vielen Fabriken befolgt wird. Dieß iſt leicht zu erklären: die Salzſäure iſt an den meiſten Orten ſehr theuer; die Sodafabrikanten allein können ſie um niedrigen Preis haben. In Paris koſten 100 Kilogr. Salzſäure 14 Franken, und dieſer Preis hält der Differenz des Ertrages die Wage und überſteigt ſie noch. Anderſeits können die Knochen, wenn man den Leim durch Dampf auszieht, noch zur Bereitung der Knochenkohle dienen.

Wird die Gallerte aus gereinigten Knochen zur Nahrung fabricirt, ſo beendiget man ihre Zubereitung auf die Weiſe, daß man ſie nach vollſtändigem Auswaſchen in einem Netze 2 oder 3 Minuten lang in kochendes Waſſer taucht und dann noch ganz warm in Säcken von weicher, trockener und geſäuberter Leinwand ſchüttelt, welche Operation zum Zwecke hat, von der Gallerte das Fett möglichſt zu entfernen. Es iſt ſogar vortheilhaft, ſie, wenn ſie lange aufbewahrt werden ſoll, durch Eintauchen in eine warme concentrirte Leimlöſung zu überziehen, auf welche Weiſe das noch darin enthaltene Fett vor jeder weiteren Veränderung geſchützt wird.

Das Fett, welches man bei den verſchiedenen Behandlungen der Knochen entweder vor dem Ausziehen mit Salzſäure, oder während deſſelben, oder nach demſelben gewinnt, wird als Knochenunſchlitt an die Seifen- oder Lämpchenfabrikanten ꝛc. verkauft.

Die mit Kreide geſättigte ſaure Flüſſigkeit gibt einen Abſatz von unreinem phosphorſauren Kalk, welcher als ausgezeichnetes Dungmittel benützt wird. Die überſtehende Flüſſigkeit enthält Chlorcalcium, welches man theils zur Bereitung von Gefrornem, theils zur Fabrikation von Ammoniakſalzen verwendet. Es iſt übrigens beſſer, ſich der ganzen Flüſſigkeit ſelbſt zur Sättigung des bei der trocknen Deſtillation thieriſcher Stoffe erhaltenen ammoniakaliſchen Waſſers zu bedienen; der ſich dabei abſetzende phosphorſaure Kalk wird immer als Dünger oder zur Gewinnung des Phosphors benützt.

Die auf obige Weiſe aus Rindsknochen bereitete Gallerte läßt ſich ſicher aufbewahren und leicht gebrauchen. Um ſich derſelben zu bedienen, braucht man ſie nur einige Stunden lang einzuweichen und mit kaltem Waſſer zu waſchen. Man kann ſie dann zur Fleiſchbrühe ſetzen oder zu anderem Zwecke in der Küche verwenden.

Die aus Hammelsknochen bereitete Gallerte behält oft den Geruch des Unſchlitts bei. Man gebraucht ſie daher wenig als Nahrung, ſondern benützt ſie ſtatt der Hauſenblaſe zur Appretur von Zeugen, zur Fabrikation falſcher Perlen ꝛc.

Durch Auflöſen dieſer Gallerten in kochendem Waſſer und Eindampfen der Flüſſigkeit bereitet man außerdem Gallerte-Tafeln, tablettes de gélatine, von mehr oder minder reinem Geſchmacke, welche zum Klären der Weine und zum Verdicken der Ragoutſaucen dienen können.

Endlich verfertiget man daraus durch eine der von uns ſchon beſchriebenen ähnliche Behandlung Leim von verſchiedener Qualität und u. a. den beſten Leim, den man im Handel antrifft.

4128. Knochenleim durch Dampf. Die erſten Verſuche zum Ausziehen der Knochengallerte mittelſt Dampf bei hoher Temperatur hat Papin angeſtellt. Dieſer berühmte Experimentator hat beobachtet, daß es zum Auflöſen der Gallerte aus den Knochen einer höheren Temperatur als 100° bedarf, weßhalb er zum Auskochen der Knochen ein verſchloſſenes Gefäß erfand, welches nun Papin'ſcher Topf oder Autoclav genannt wird.

Der im Süden zum Ausziehen der Gallerte nach dem Papin'ſchen Verfahren angewandte Apparat beſteht einfach aus einem Papin'ſchen Topf oder Keſſel, der mit einem Mannsloch zum Hineinbringen und Herausnehmen der Knochen und mit einem Hahn zum Ablaſſen der Flüſſigkeit verſehen iſt; dieſer Keſſel wird auf offenem Feuer geheizt, und das Ausziehen findet unter einem mittleren Druck von 3 Atmosphären ſtatt; man ſieht alſo, daß dieß noch das Papin'ſche Verfahren in ſeiner ganzen Eigenthümlichkeit iſt.

Im Jahr 1817 hat Darcet das Papin'ſche Verfahren weſentlich verbeſſert; ſtatt wie dieſer einen einzigen, der directen Feuerhitze ausgeſetzten Keſſel anzuwenden, trennte er den

Apparat zur Erzeugung des Dampfes von jenem zum Ausziehen der Knochen; mit einem Worte, der Dampf wurde in einem ganz iſolirten Dampfkeſſel erzeugt.

Das gegenwärtig angewandte Verfahren von Darcet beſteht darin, daß man die zerkleinerten und in einem aus Draht geflochtenen Cylinder eingeſchloſſenen Knochen der Einwirkung des Waſſerdampfes bei einer Maximum-Temperatur von 106° ausſetzt. Das Metallnetz, welches die Knochen enthält, kommt in einen gußeiſernen Cylinder, der ſtark genug iſt, um dem Druck des Dampfes zu widerſtehen. Dieſer Cylinder wird hermetiſch verſchloſſen; die obere Oeffnung iſt mit einem ſorgfältig angepaßten Mannsloch verſehen, welches man beliebig öffnen kann, um das Metallnetz hineinzuthun oder herauszunehmen. Die gußeiſernen Cylinder haben gewöhnlich 1 Meter Höhe und einen Durchmeſſer von 0,m33; bei jeder Operation können ungefähr 35 Kilogr. Knochen behandelt werden.

Ein mit einem Hahn verſehenes Rohr leitet den Dampf aus dem Dampfkeſſel in jeden der Cylinder, mithin iſt nach Belieben die Temperatur und Dauer der Operation leicht zu regeln.

Der in das Innere der Cylinder geleitete Dampf verdichtet ſich auf dem Knochen, dringt bis die innerſten Zellen ein, treibt zuerſt das Fett aus, wirkt hierauf auf das Zellgewebe und verwandelt es in Gallerte. Dieſe löst ſich ſogleich im verdichteten Dampf auf und fließt nach und nach in den unteren Theil des Cylinders, von welchem ſie durch einen kupfernen Hahn abgelaſſen wird. Wenn die Operation beendiget iſt, hemmt man den Zutritt des Dampfes, öffnet den oberen Theil des Cylinders, nimmt das Metallnetz mittelſt eines Seiles, welches über eine Rolle geht, heraus und läßt es einige Zeit lang hängen, um das in den erſchöpften Knochen befindliche Waſſer abtropfen zu laſſen.

Darcet hat bemerkt, daß wenn man die Wirkung des Dampfes mit jener eines Strahls kalten Waſſers zur Verdichtung des Dampfes verbindet, man ein beſſeres Reſultat erlangt; die Leimlöſung kann dadurch concentrirter und klarer erhalten werden, und man hat die Wirkung einer zu hohen Temperatur nicht zu befürchten.

Jedenfalls glauben wir, daß es gut wäre, die Cylinder

mit ſchlechten Wärmeleitern zu umhüllen. Man würde weniger Brennmaterial verbrauchen, und jede Operation könnte mit größerer Schnelligkeit vollführt werden. Ein einfacher hölzerner Mantel würde eine gute Wirkung erzielen.

Es muß noch bemerkt werden, daß es von höchſter Wichtigkeit iſt, die Wirkung des Dampfes nicht über die nöthige Zeit zu verlängern und die Grenze der oben angegebenen Temperatur nicht zu überſchreiten; bei zu ſtarkem Erhitzen würde man durch Zerſetzung der thieriſchen Stoffe ammoniakaliſche Produkte erhalten, und bei verlängerter Einwirkung, ſelbſt bei minder hoher Temperatur bekäme man veränderte mehr oder minder ſtark gefärbte Produkte. Eine andere beſtändig zu beobachtende Sorgfalt beſteht im Reinhalten aller Theile des Apparates, um in der Zwiſchenzeit der Operationen jeder fauligen Gährung vorzubeugen.

Die Knochen, welche zur Leimbereitung mittelſt Dampf gedient haben, enthalten noch genug thieriſche Stoffe, um ſie zur Fabrikation entfärbender Kohle benützen zu können.

Die Knochen, die man mit Dampf behandelt, brauchen nicht einmal zerkleinert zu werden; ſie geben ſogar deſto mehr Fett und Gallerte, je weniger ſie gemahlen ſind. Die ſchwammigen und fettreichen Knochen laſſen ſich am ſchwierigſten erſchöpfen. Wenn die Arbeit gut geleitet worden iſt, enthalten die zurückgebliebenen Knochen nach Darcet:

Phosphorſauren und kohlenſauren Kalk . . .	90
Durch Dampf nicht angreifbare thieriſche Subſtanz, Kalkſeife und freies Fett	10
	100.

Es iſt alſo leicht zu begreifen, daß dieſe Rückſtände, wenn ſie mit thieriſchen Abfällen oder ſelbſt mit neuen Knochen gemengt werden, durch gehörige Calcination in verſchloſſenen Gefäßen eine thieriſche Kohle von guter Qualität liefern können.

Dieſer Rückſtand wird auch in der Porzellan- und Phosphorfabrikation und zur Bereitung der Kapellenerde gebraucht.

Nichts iſt zweckmäßiger, als ſeine directe Anwendung zum Düngen beim Getreidebau.

Das vom Cylinder abfließende Fett, welches auf der Oberfläche der Leimlöſung geſteht, wird ſtatt der Butter als Nah-

rungsmittel gebraucht. Von den Parfümeurs wird es als Erſatz für Rindsmark geſucht.

Die von den Cylindern abgelaſſene Leimlöſung kann bis gegen 40 Grammen Gallerte in 1 Liter enthalten. Iſt ſie zur Bouillonfabrikation beſtimmt, ſo muß ſie 10 oder 12 Grammen in 1 Liter haben.

Wir wollen hier wenig von der Anwendung der Gallerte als Nahrungsmittel ſagen; jedermann kennt die von den Commiſſären der Akademie der Wiſſenſchaften zu Paris erhaltenen Reſultate und die zahlreichen Verſuche, die über dieſen Gegenſtand angeſtellt worden ſind. Sie beweiſen alle, daß die ernährende Kraft der Gallerte gering iſt. Man könnte ſich ſogar ſehr wahrſcheinlich eine richtige Vorſtellung von ihren Wirkungen machen, wenn man ſie als geeignet betrachtet, bei der Reſpiration zum Verbrauch zu dienen, ohne die Fähigkeit zu haben, als ein wirklicher Nahrungsſtoff zum Wiedererſatz unſerer Gewebe verwendet zu werden, deren Zerſtörung ſie wahrſcheinlich nur vorbeugt. Allein von dieſem Geſichtspunkt aus würde die Gallerte dennoch eine nicht minder ſehr weſentliche Rolle ſpielen, ſo oft man ſie bei einer an ſtickſtoffhaltigen Subſtanzen zu armen Koſt gleichzeitig anwendet. Welche Zweifel in dieſer Beziehung auch bleiben mögen, ſo glauben wir dennoch ſagen zu müſſen, daß man als ſehr wahrſcheinlich annehmen könne, daß wenn man die Organiſation eines gallertigen Stoffes zerſtört hat, man auch ſeine nährende Eigenſchaft zum großen Theil vermindert haben wird.

Jedenfalls und ſelbſt bei der Annahme, daß der oben angegebene Apparat zur Fabrikation der Gallerte als Nahrungsmittel aufgegeben würde, wäre derſelbe doch noch immer zur Fabrikation des Knochenleims mittelſt Dampf zu gebrauchen.

Im letzteren Falle iſt es durchaus nothwendig, zur Auflöſung der Gallerte ſo wenig als möglich Waſſer anzuwenden, damit das darauffolgende Eindampfen ſchneller beendiget werde.

Das Eindampfen iſt einer der ſchwierigſten Theile der Operation. Um eine Veränderung des Leims durch eine zu hohe Temperatur zu vermeiden, muß man ein gutes Kochſyſtem wählen; flache, leicht zu entleerende Pfannen verdienen offenbar den Vorzug vor tiefen Keſſeln; eine Kipppfanne würde hierzu

ſehr gut gebraucht werden können. Man hat verſucht, die Leimlöſung im luftleeren Raume einzudampfen, um die Temperatur des Siedens zu vermindern. Man wird verſucht, zu glauben, daß dieſe Methode die beſte ſey, da ſie unter ganz ähnlichen Umſtänden, nämlich beim Einkochen des Zuckerſyrups, vollkommen gelingt; indeſſen hat man dieſen Apparat als ungeeignet wieder aufgegeben, woran wahrſcheinlich der Operation ſelbſt ganz fremde Urſachen Schuld waren.

4129. **Bereitung der Knochengallerte zur Nahrung. Gélatine alimentaire.** Die Rindsknochen ſind die einzigen Rohſtoffe, welche zu dieſer Bereitung genommen werden, und dieſe müſſen ſo friſch und rein als möglich ſeyn. Vermengt man obige Knochen mit Kalbsknochen, ſo erhält man eine Gallerte von milchigem Anſehen; Schweinsknochen verurſachen die Bildung eines ſchwärzlichen, ſchwer abzuſcheidenden Schaumes; Hammelsknochen endlich ertheilen der Brühe einen ſehr deutlichen Unſchlittgeruch.

Die erſte Arbeit, die man mit den Knochen vorzunehmen hat, beſteht in der vollſtändigen Reinigung derſelben; Knorpel, Fleiſch, mit einem Wort, alles, was den Knochen anhängt und die Auflöſung der Gallerte trüben könnte, muß ſorgfältig entfernt werden. Indeſſen braucht man bei dieſer Reinigung etwas weniger Sorgfalt anzuwenden, wenn die Knochenbrühe als Zuſatz zum Gemüſe benützt wird.

Vor dem Ausziehen der Gallerte aus den Knochen müſſen dieſe zerkleinert werden, was entweder mittelſt eines eiſernen Schlägels, oder gewöhnlicher mittelſt eines Hackbeiles geſchieht, welches auch bei der Fabrikation der Knochenkohle gebraucht wird. Mittelſt dieſes letzteren Inſtrumentes ſucht der Arbeiter die Knochen ſo viel als möglich auf einmal zu zerſchlagen, indem er ſie auf einen weißbuchenen Wurzelklotz legt und mit der linken Hand hält, während er das Beil mit der rechten Hand führt. Um ſich vor Verwundungen zu ſichern, muß die linke Hand mit einem dicken Handſchuh bekleidet ſeyn.

Man hat verſucht, die Knochen mittelſt cannelirter Walzen zu zerkleinern, allein man iſt immer wieder auf das ſo eben angegebene Verfahren zurückgekommen.

Würden die Knochen nicht ſogleich zur Fabrikation ver-

wendet, ſo müßte man ſie, um ſie einen oder zwei Tage lang aufbewahren zu können, unter fließendes Waſſer legen, oder wenigſtens in Waſſer, welches täglich mehrere Male erneuert würde. Um ſie länger aufzubewahren, wäre es durchaus nothwendig, ſie einzuſalzen oder in einer Trockenkammer oder in einem Ofen zu trocknen.

Der Darcet'ſche Apparat, welchen man gegenwärtig zum Ausziehen der Gallerte anwendet, beſteht aus einer Batterie von vier ganz gleichen und von einander unabhängigen Cylindern, welche aus ziemlich dickem Gußeiſen gemacht ſind und einen Druck von mehreren Atmosphären aushalten müſſen. Sie werden ſenkrecht in einer Höhe von 50 bis 60 Centimetern vom Boden aufgeſtellt. Jeder Cylinder wird durch ein an ſeinem unteren Theil angepaßtes Dampfrohr erhitzt; eine andere Röhre führt zum oberen Theil das zum Ausziehen der Gallerte nöthige Waſſer, und indem man an dieſe Röhre eine Verlängerung anbringt, die bis zur Mitte des Cylinders reicht, kann man bei einem gewiſſen Punkt der Operation auf die Knochen einen Strahl kalten Waſſers leiten. Die Knochen, welche der Wirkung des Dampfes ausgeſetzt werden ſollen, kommen in einen Drahtcylinder, der in den anderen Cylinder bequem hineingeht. Das Herablaſſen und Herausziehen dieſes Drahtcylinders wird mittelſt eines Flaſchenzuges erleichtert, der unmittelbar über jedem Cylinder angebracht iſt. Durch eine leicht zu begreifende Vorrichtung kann derſelbe Flaſchenzug für alle vier Cylinder dienen. Der obere Theil der Cylinder iſt offen; dieſe Oeffnung kann beliebig mittelſt eines feſten Deckels verſchloſſen werden, der wie bei den Gasretorten durch Bügel und Schraube feſtgehalten wird. Durch eine kleine Röhre in dieſem Deckel geht der Stiel eines Thermometers.

Die Leimlöſung wird durch einen Hahn abgelaſſen, der am unteren Theil jedes Cylinders angebracht iſt.

Es verſteht ſich von ſelbſt, daß als ganz nothwendiges Ergänzungsſtück der Cylinder zum Ausziehen ein mit allen gewöhnlichen Sicherheitsapparaten verſehener Dampfkeſſel in der Nähe ſeyn muß.

Dieſer Apparat wird nun auf folgende Weiſe gebraucht:

Wenn der zum Ausziehen der Gallerte beſtimmte Cylinder

von den Rückſtänden einer vorhergegangenen Operation gut gereiniget iſt, läßt man das mit den zerkleinerten Knochen gefüllte Drahtnetz herab und leitet den Dampf, ohne den Deckel aufzuſetzen, wenigſtens eine halbe Stunde lang hinein, und noch länger, wenn die Knochen nicht ſehr friſch ſind, wodurch man dieſe von einem faden und unangenehmen Geruch befreit, welchen ohne dieſe Vorſicht die Leimlöſung annehmen würde.

Der Cylinder wird dann hermetiſch verſchloſſen und der untere Entleerungshahn ſo weit geöffnet, daß die Auflöſung abfließe, ohne daß zugleich Dampf heraustrete.

Während der zwei erſten Stunden fließt das Knochenfett mit dem verdichteten Waſſer ab und wird beſonders aufgeſammelt. Hierauf kommt die Gallerte-Löſung, die man in Gefäße abfließen läßt, welche, ſobald ſie gefüllt ſind, ſchnell an einen kühlen Ort getragen werden müſſen. Iſt die Menge des durch den condenſirten Dampf gelieferten Waſſers nicht groß genug, daß die Auflöſung den gewünſchten Grad erlange, ſo erſetzt man die fehlende Menge durch Hinzuleiten von kaltem Waſſer. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Auflöſung im möglichſt beſten Zuſtande ſich befinde, wenn man davon 900 Liter auf 60 Kilogr. Knochen erhält. Wäre ſie concentrirter, ſo würde ſie das Fleiſch röthen, welches man ſpäter damit kocht.

Wenn jeder Cylinder 60 Kilogr. Knochen enthält, muß der Apparat ſo geregelt werden, daß er in 24 Stunden 900 Liter oder in einer Stunde 37 Liter Auflöſung gibt.

Um die Knochen vollſtändig zu erſchöpfen, müſſen ſie volle 24 Stunden der Wirkung des Dampfes ausgeſetzt bleiben, man muß alſo, um obige Zahlen zu erhalten, die vier oben angegebenen Cylinder haben, und die Operation ſo leiten, daß die abfließenden und mit einander vermiſchten Flüſſigkeiten immer die verlangte Dichtheit haben. Mit einem Wort, die vier Cylinder müſſen die Knochen in vier verſchiedenen Epochen und gleich lange enthalten, um die Gallerte vollſtändig daraus auszuziehen. Jeden Tag muß man alſo einen der Cylinder wieder füllen, hierauf den folgenden u. ſ. w.

Das im Hôpital Saint-Louis angewandte Brennmaterial

beträgt 80 Kilogr. Steinkohle für 500 Liter in 24 Stunden erhaltener Auflöſung.

Der Knochenrückſtand würde leicht in Fäulniß übergehen, wenn man nicht die Vorſicht hätte, ihn auszubreiten, um ihn zu trocknen und ſchnell abzukühlen; er wird dann an die Beinſchwarzfabrikanten verkauft.

Die Knochenbrühe darf weder Geſchmack noch Geruch haben, wenn man Sorge trägt, ſie in ſehr reinlichen Gefäßen von Weißblech oder Steingut aufzuſammeln. Um ſie übrigens leichter aufzubewahren, kann man ſie nach Darcets Vorſchlag mit Citronenſäure oder Weinſteinſäure, oder ſelbſt mit concentrirtem Holzeſſig leicht anſäuern, wodurch ſie ſogar leichter zur Gallerte geſteht.

Das am Anfang der Operation aufgeſammelte Fett muß ſorgfältig mittelſt eines verzinnten Schaumlöffels abgenommen werden; um es aufzubewahren, muß man es ſchmelzen und ſalzen, oder beſſer mit zerſchnittenen Zwiebeln, welche man mit dem Fett ſieden läßt, zuſammenſchmelzen; iſt alles Waſſer daraus entfernt, ſo ſetzt man eine geröſtete Brodkruſte, welche den Geruch nimmt, hinzu. Dieſes Fett iſt dann von ausgezeichneter Qualität.

Um mittelſt der oben erhaltenen Gallertelöſung 400 Liter Fleiſchbrühe zu bereiten, werden in Reims folgende Verhältniſſe genommen:

Gallertelöſung	400 Liter.
Fleiſch mit ſeinen Knochen . . .	20 Kilogr.
Geſäuberte gelbe Möhren	10 „
Gereinigter Lauch	5 „
Weiße Rüben	2,5 „
Sellerie	0,5 „
Salz	8
4 Gewürznägelein	
Einige geröſtete Möhren.	

Das Ganze wird 5 Stunden lang in einem 450 Liter faſſenden Topf erwärmt. Nimmt man ſtatt 5 Procent Fleiſch 25 Procent, ſo erhält man eine Fleiſchſuppe von guter Qualität.

Um fettes Gemüſe zu bereiten, gibt man in den Topf:

Kartoffel	100 Kilogr.

Waſſer, Salz, Kräuter . . .	42 Kilogr.	
Knochenfett	6 „	

In zwei Stunden höchſtens iſt das Gemüſe gekocht.

Will man das Gemüſe animaliſiren, d. h. ihm die Qualität eines mit Fleiſchbrühe gekochten Gemüſes geben, ſo wendet man ſtatt des Waſſers die Knochenbrühe an, und zwar von dieſer etwas weniger als 1 Liter für 1 Liter Gemüſe. Kartoffel, Bohnen und Linſen ſind in dieſem Falle vorzuziehen.

Um mit Gallertebouillon Brodſuppe zu bereiten, nimmt man:

Bouillon	0,566 Kilogr.
Brod	0,076 „
für eine Portion . .	0,642 Kilogr.

In Reims beträgt die tägliche Ausgabe:

2 Heitzer, einer zu 2 Fr. 25 Cent.	4 Fr.	50 C.
1 Commis zur Aufſicht und Buchführung . .	2 „	
2 Köche zum Austheilen, einer zu 1 Fr. 50 C.	3 „	
1 Arbeiter zum Zerkleinern der Knochen . .	1 „	50 „
1 Vorgeſetzter zum Einſammeln der Knochen .	1 „	50 „
3 andere Knochenſammler à 1 Fr. 25 C. .	3 „	75 „
2 Köche à 1 Fr.	2 „	
2 Gemüſereiniger à 50 Centimen	1 „	
Summe	19 Fr.	25 C.

In 133 Tagen ſteigt die Ausgabe auf 17,800 Franken für eine Vertheilung von 301,900 Portionen, oder auf etwas weniger als 6 Centimen für eine Portion. Zieht man von der Ausgabe den Preis des Fleiſches zu 3192 ab, ſo iſt die wirkliche Ausgabe 14,708 Fr. oder 5 Cent. für eine Portion.

Will man ſtatt der Knochenbrühe Gallerte bereiten, ſo iſt der Gang des Extractions-Apparates etwas verſchieden. Man bedeckt den mit neuen Knochen gefüllten Cylinder mit einer wollenen Scheibe, ſchließt den für kaltes Waſſer beſtimmten Hahn und öffnet den Hahn zum Entleeren nur alle Stunden und zwar ſo, daß kein Dampf heraustrete. Die Auflöſung wird hinlänglich concentrirt erhalten, um zur Gallerte zu geſtehen; man klärt ſie mit geſchlagenem Eiweiß und ſäuert ſie mit Citronenſäure leicht an.

Wir wollen zum Schluße dieſes Artikels die Produkte zuſammenſtellen, welche man aus den Knochen durch das Ausziehungsverfahren mittelſt Dampf erhalten kann.

100 Kilogr. trockner Knochen ſollen als Mittel gegeben haben:

Gallerte	28,204
Fett	7,216
Knochenrückſtand, zur Beinſchwarzfabrikation tauglich	64,580
	100,000.

Dieſes Reſultat, welches die Leimfabrikanten für übertrieben halten, iſt dennoch das Mittel von eilfjähriger Arbeit mit dem im hôpital Saint-Louis befindlichen Apparat.

4130. Wir wollen nun die Fabrikation der Knochenkohle ſelbſt, entweder mittelſt der auf obige Weiſe ausgezogenen Knochen oder mit neuen Knochen, beſchreiben.

Zur Fabrikation des Beinſchwarzes gibt es zwei von einander wohl verſchiedene Verfahrungsarten.

Nach der erſten calcinirt man die Knochen bei Abſchluß von Luft, und ſammelt die dabei ſich entwickelnden Produkte.

Nach dem zweiten Verfahren hingegen werden die Gaſe nicht aufgeſammelt, ſondern zum großen Theil verbrannt und zur Erhöhung der Temperatur in den Fabrikationsöfen benützt.

Beim erſten Verfahren beſteht der Apparat aus einer gußeiſernen Retorte, in welche die zu calcinirenden Knochen kommen, und aus Vorlagen oder Refrigeratoren, welche zur Verdichtung der reichlich ſich bildenden Gaſe dienen.

Die Retorte liegt in einem Ofen und unmittelbar darunter der Feuerraum; die Verbrennungsprodukte circuliren an den Seiten mittelſt zu dieſem Zwecke angebrachter Kanäle. An einem ihrer Ende iſt die Retorte luftdicht mit einem Deckel verſchloßen, der beliebig hinweggenommen werden kann, um die Knochen einzutragen oder herauszunehmen. Das entgegengeſetzte Ende iſt mit einer Röhre verſehen, welche die Gaſe in ein kleines Faß leitet, von wo aus ſie in die Vorlagen gelangen. Dieſe Operation hat, wie man ſieht, viele Aehnlichkeit mit der Leuchtgasfabrikation, und beruht übrigens auch auf denſelben Grundſätzen.

Die Ausführung der Operation iſt ſehr einfach. Nachdem man die Knochen zerkleinert hat, zieht man auf die ſchon angegebene Weiſe das Fett aus und trägt ſie dann in die horizontal liegenden Retorten ein; nachdem der Deckel angelegt, verkittet und geſchloſſen iſt, erhöht man die Temperatur der ganzen Maſſe gradweiſe bis zur Kirſchrothglühhitze, welche man 36 Stunden lang zu erhalten ſucht. Nach Verlauf dieſer Zeit iſt die Operation beendiget; man läßt das Feuer ausgehen, entleert die Cylinder und ſchüttelt die Kohlen ſogleich in blecherne verſchließbare Käſten, worin man ſie erkalten läßt. Sie werden dann zur Mühle gebracht und hinlänglich fein gemahlen.

Die aus den Retorten entweichenden gaſigen Produkte circuliren in langen Röhren, worin ſie ſich verdichten. Man trägt Sorge, auf die Röhren laufendes Waſſer in einer der des Gaſes entgegengeſetzten Richtung zu leiten; das Waſſer erwärmt ſich und kann dann zu anderen Operationen benützt werden, auf welche Weiſe man eine gewiſſe Menge Brennmaterial erſpart.

Die verdichteten Theile ſammeln ſich in einer Vorlage an, aus welcher man ſie nimmt, um ſie in Ammoniakſalze zu verwandeln.

Das ſo eben beſchriebene Verfahren zur Fabrikation der Knochenkohle hat Payen eingeführt; daſſelbe hat große Dienſte geleiſtet und leiſtet ſie noch, denn man kann dabei alle Theile der Knochen benützen und folglich das Beinſchwarz wohlfeiler liefern. Indeſſen hätte, wenn man einigen Conſumenten glauben darf, die in Cylindern erhaltene Knochenkohle die entfärbende Eigenſchaft nicht in einem ſo hohen Grade wie jene nach dem zweiten Verfahren bereitete. Es iſt uns nicht möglich, dieſes Reſultat zu erklären, und dennoch bedient man ſich ungeachtet des großen Vortheils, welchen man in der Aufſammlung der ammoniakaliſchen Produkte findet, kaum mehr der Apparate dieſer Art. Dieß rührt vielleicht auch von der beträchtlichen Menge des angewandten Brennmaterials her, welches nicht immer von den erhaltenen ammoniakaliſchen Produkten bezahlt wird.

Das zweite Verfahren iſt vom erſten weſentlich dadurch verſchieden, daß man die gaſigen Produkte nicht aufſammelt, ſondern im Feuerraum verbrennen läßt, weßhalb bei dieſem Verfahren die Ausgabe für Brennmaterial viel geringer iſt. Das am meiſten angewandte Verfahren beſteht darin, daß man die Knochen in gußeiſerne oder irdene Töpfe bringt, je zwei der letzteren, Oefnung gegen Oefnung, aufeinanderſtellt und die Fugen ſorgfältig mit etwas Lehm verſtreicht. Man bringt hierauf jedes Paar Töpfe in einen gut aus haltbaren Backſteinen gebauten Ofen, und ſchichtet darauf wieder ein anderes Paar, bis der ganze Raum erfüllt iſt. Die Temperatur des Ofens wird allmählig erhöht; die Gaſe entweichen durch die Spalten, welche durch die Zuſammenziehung des Lehms im Feuer entſtehen; ſie entzünden ſich und tragen ſo dazu bei, die Temperatur der ganzen Maſſe ungefähr auf denſelben Grad zu bringen.

Iſt die Verkohlung beendiget, d. h. ſind alle flüchtigen Produkte entwichen, was der Fall iſt, wenn alle Töpfe bis zur Weißrothglühhitze erhitzt ſind, ſo läßt man das Feuer ausgehen und den Ofen ſo weit erkalten, daß ein Mann hineinſteigen kann. Man öffnet hierauf eine zugemauerte Thüre, welche an einer Seite des Ofens angebracht iſt, nimmt die Töpfe heraus, reiniget ſie ſorgfältig vom trocknen Lehmkitt und ſchüttet die Knochenkohle zum Zermahlen heraus.

Die meiſten zum Verkohlen der Knochen angewandten Oefen beſtehen blos aus einer rechtwinkligen oder viereckigen Kammer mit aus ſehr feuerfeſten Backſteinen aufgebautem Gewölbe.

Der Feuerraum befindet ſich vor dem Ofen; er iſt mit einem Gewölbe bedeckt und mit Löchern verſehen, durch welche die Flamme in die Kammer dringen kann, worin die Töpfe aneinander gereiht ſind. Die ſowohl aus dem Feuerraum als aus den von den Knochen entwickelten Gaſen kommenden Verbrennungsprodukte entweichen aus dem Ofen durch Oeffnungen, welche am inneren Theil der dem Feuerraum entgegengeſetzten Wand angebracht ſind; ein mit dieſer Wand parallel laufender Gang nimmt dieſe Produkte auf und führt ſie in den Schornſtein der Fabrik. Dieſe Einrichtung iſt unumgänglich nothwendig, damit ſich die Wärme gleichmäßig verbreite, denn die

Flamme ſtrebt immer, ſich gegen das Gewölbe des Ofens zu erheben, und würde man ſie nicht zwingen, zurückzukehren, ſo könnten die unteren Reihen der Töpfe nicht auf den gehörigen Hitzegrad gebracht werden.

Gewöhnlich hat man zwei aneinanderſtoßende Oefen. Während der eine davon im Gang iſt, kühlt der andere ab; man entleert ihn und füllt ihn mit friſchen Knochen.

Das ſo eben beſchriebene Fabrikationsverfahren bietet mehrere bedeutende Nachtheile dar.

1°. Der Mangel an ununterbrochener Arbeit erfordert den Verbrauch einer ziemlich bedeutenden Menge Brennmaterials, da man bei jeder Operation den zur Rothglühhitze gebrachten Ofen erkalten laſſen muß; auſſerdem wird auch mehr Material erfordert.

2°. Da die Gefäße, worin man die Knochen calcinirt, in unmittelbarer Berührung mit der im Ofen circulirenden Luft, welche eine gewiſſe Menge Sauerſtoffs enthält, ſtehen, ſo hat man immer einen mehr oder minder großen Verluſt, je nach dem Zuſtand der Gefäße und des Kittes. Die weißgebrannten Knochen, woraus dieſer Verluſt beſteht, werden dem Phosphorfabrikanten, aber mit wirklichem Verluſt abgegeben.

3°. Die angewandten Töpfe oder gußeiſernen Cylinder werden, indem ſie der ganzen Stärke des Feuers unmittelbar ausgeſetzt ſind, bald unbrauchbar, woraus ziemlich bedeutende Koſten für Erneuerung erwachſen. Man begegnet dieſem Nachtheil ſo gut als möglich, wenn man die Töpfe außen mit Lehm beſtreicht, und beſonders wenn man vermeidet, ſie einem zu raſchen Temperaturwechſel auszuſetzen.

In einigen Fabriken hat man die gußeiſernen durch irdene Töpfe zu erſetzen geſucht, allein dieſe Gefäße ſind ſo zerbrechlich, daß man ſie ſehr oft erneuern muß; außerdem laſſen ſie durch die während der Calcination entſtehenden Sprünge leichter die Luft eintreten, weßhalb man auf ihre Anwendung allgemein verzichtet hat.

4°. Ein beträchtlicher Nachtheil endlich, der mit dieſer Fabrikationsweiſe verbunden iſt, wird von den, beſonders am Anfang der Operation reichlich ſich entwickelnden flüchtigen Produkten verurſacht. Dieſe Gaſe verbrennen allerdings zum

Theil, aber es bleibt davon noch immer genug übrig, um weit jene ſtinkenden Ausdünſtungen zu verbreiten, welche Jedermann von den Deſtillationsprodukten thieriſcher Stoffe kennt.

4131. Nach Darcets Angabe hat man mehrere Calciniröfen ſo eingerichtet, daß dieſe Produkte der trocknen Deſtillation beinahe vollſtändig verbrannt werden.

Die gaſigen Produkte werden, anſtatt aus dem Ofen ſogleich in den Schornſtein zu gelangen, durch einen Kanal über einen Feuerraum geleitet, auf welchem mit Steinkohlen oder jedem anderen Brennmaterial gefeuert wird. Zuerſt ſorgt man dafür, daß ſich die Gaſe mit einer gehörigen Menge Luft vermiſchen, damit ſie verbrennen können. Der Herd iſt mit einem ſehr gedrückten Gewölbe verſehen, welches ſchnell glühend wird und die Verbrennung der Gaſe unterhält, ohne daß man nöthig hat, viel Brennmaterial zu verbrennen. Neben dieſem Gewölbe befindet ſich der zum Ausziehen des Knochenfettes dienende Keſſel, unter welchen die Verbrennungsprodukte gelangen, durch Kanäle um ihn circuliren und endlich in den Schornſtein der Fabrik treten.

Auf dieſe Weiſe verlieren die Verbrennungsprodukte beinahe allen Geruch und bieten daher nicht mehr Nachtheile dar, als die Produkte jeder anderen Verbrennung.

Um den zahlreichen Nachtheilen, welche das oben beſchriebene Verfahren mit ſich bringt, zu begegnen, hat man noch mehrere andere Fabrikationsmethoden erſonnen; ſo hat man ſich, um die Ausgabe für gußeiſerne Töpfe zu vermindern, einfach eines Ofens bedient, der einem Backofen gleich war, nur mit dem Unterſchied, daß er mit einem beſonderen Feuerraum verſehen war und daß man gerade nur ſo viel Luft eintreten ließ, als zur Verbrennung nothwendig war. Man legte die Knochen auf den Boden des Ofens und nahm ſie beliebig durch eine an der dem Feuerraum entgegengeſetzten Seite angebrachte Thüre heraus. Dieſer Ofen, der noch andere Einrichtungen hatte, deren Aufzählung hier zu weitläufig wäre, beſaß einen einzigen aber hauptſächlichen Nachtheil, nämlich den, eine ziemlich große Menge weißgebrannter Knochen zu geben. Man hat darauf verzichtet und gebraucht ihn nunmehr kaum nur zur Wiederbelebung der gekörnten Knochenkohle.

Das Detail dieſes letzteren Apparates kann auf Tafel CXXXIV und durch die darauf bezügliche Erklärung erſehen werden.

Man hat auch verſucht, bei der Beinſchwarzfabrikation die ununterbrochene Arbeit einzuführen, was aber bis jetzt noch nicht gelungen iſt. Wir glauben, daß dieß hauptſächlich daher kommt, daß man zu complicirte metallene Apparate anzuwenden geſucht hat.

4132. Das Zerreiben der Knochenkohle kann auf verſchiedene Weiſe geſchehen:

1°. Mittelſt vertikaler Mühlſteine, die ſich auf einer horizontalen Bahn umlaufen;

2°. Mittelſt horizontaler Mühlſteine, wovon einer auf dem andern ſich dreht, wie bei den Mahlmühlen;

3°. Endlich mittelſt gußeiſerner geriffelter Walzen, welche ſo aufgeſtellt ſind, daß man ſie beliebig mehr oder minder einander nähern kann, je nachdem man mehr oder minder feines Beinſchwarz erhalten will.

Das erſte Verfahren darf beim Körnen der Knochenkohle nicht angewendet werden, weil man dabei zu viel feines Pulver erhalten würde und auch nie die Größe der Körner auf ſichere Weiſe regeln könnte; es kann nur gebraucht werden, um die Kohle zu pulvern, was wenigſtens zur Anwendung in der Zuckerfabrikation ſeltener iſt.

Das Verfahren mittelſt horizontaler Mühlſteine kann für beide Zwecke gleich gut dienen; will man ſehr feines Beinſchwarz erhalten, ſo braucht man den oberen Mühlſtein nur gegen den untern liegenden herunterzulaſſen; im entgegengeſetzten Falle erhöht man ihn mehr oder weniger, je nach der Stärke des Korns, die man erhalten will. Die Knochen müſſen gröblich zerſtoßen werden, bevor ſie zwiſchen beide Mühlſteine gelangen.

Das Verfahren mittelſt geriffelter Walzen endlich iſt das verbreitetſte und vielleicht dasjenige, welches das gleichförmigſte Korn gibt. S. Tafel CXXXII.

Iſt die Knochenkohle nach einer der drei angegebenen Verfahrungsarten gemahlen, ſo wird ſie durchgebeutelt, um das feine Pulver von den gröberen Theilen zu trennen; dann wird ſie in Säcke gefüllt und an die Conſumenten verſchickt.

Die thieriſche Kohle wird, wie ſchon geſagt, dem Zucker-Fabrikanten oder Raffineur in zwei Formen geliefert: gekörnt und gepulvert. Iſt ſie im letzteren Zuſtande einmal gebraucht worden, ſo kann ſie nicht mehr zur Zuckerfabrikation benützt werden, ſondern wird als Dünger beim Feldbau verwendet. Die gekörnte Kohle hingegen kann unendlich lange dienen, wenn man ſie von Zeit zu Zeit wieder belebt, d. h. wenn man ihr die fremden Subſtanzen entzieht, die ſie aus dem Zuckerſyrup aufgenommen hat.

4133. Die Wiederbelebung der Knochenkohle geſchieht auf verſchiedene Weiſe, durch Gährung, Auswaſchen und endlich durch Ausglühen. Schichtet man die thieriſche Kohle in Haufen auf, ſo tritt Gährung ein, wobei ſich der Zucker in Alkohol und hierauf in Eſſig verwandelt; letzterer löst dann den in der Kohle enthaltenen kohlenſauren Kalk auf. Bei der Runkelrübenzuckerfabrikation enthält die gebrauchte Kohle eine bedeutende Menge kohlenſauren Kalkes, welchen man durch Auswaſchen mit Salzſäure entfernen muß.

Perron hat auf das Reſultat der Gährung der Knochenkohle die Verfertigung von Filtern gegründet, worin er die Wiederbelebung vorzunehmen hoffte, ohne die Kohle herauszunehmen. Dieſe Filter entſprachen für gewiſſe Zuckerſorten ziemlich gut, allein ſie verſtopften ſich bald, als man Runkelrübenſyrup filtrirte.

Das Verfahren, welches noch am beſten gelingt, iſt jenes der Calcination; es iſt zwar immer mit einem ziemlich bedeutenden Verluſt verbunden, allein man erhält dadurch wenigſtens eine Kohle, welche ein ebenſo großes Entfärbungsvermögen beſitzt als wie neue Kohle.

Die ſtetig gehenden Apparate können hier mit mehr Vortheil als bei der Fabrikation der Knochenkohle ſelbſt angewendet werden, und ihr Gebrauch wird durch die Natur des Produktes und die minder hohe Temperatur, welche erforderlich iſt, erleichtert. Man läßt alſo die Kohle in Cylindern von Eiſenblech, die ſich um ihre Axe drehen und auf einem Herde erhitzt werden, circuliren; die Kohle kommt am oberen Ende hinein und fällt am äußeren Ende wiederbelebt heraus.

Es ſind auch noch andere, mehr oder minder gute Vorrichtungen verſucht worden, welche aber alle einen hauptſächlichen Fehler haben, nämlich den, einen Theil der Knochen weiß zu brennen.

Ein einziges Verfahren ſcheint uns von dieſem Vorwurfe frei zu ſeyn; dieſes beſteht darin, die Kohle bei einer ſehr hohen Temperatur der unmittelbaren Wirkung des Dampfes auszuſetzen; die Wiederbelebung geſchieht vollkommen und man iſt wenigſtens ſicher, keinen Verluſt zu haben und die Kohle nicht zu verſchlechtern. Von Thomas und Laurens im großen Maßſtabe ausgeführte Apparate beweiſen, daß dieſes Verfahren ſich halten kann und ſeinen Zweck vollkommen erreicht.

Wir wollen die Mittheilungen über die Gallerte durch Anführung von Analyſen einiger thieriſchen, leimgebenden Gewebe vervollſtändigen.

4134. Die meiſten Gewebe, Sehnen, Häute haben nach Scherer eine Zuſammenſetzung, die ſich jener von Mulder für den Leim gefundenen ſo nähert, daß der Unterſchied wohl der Gegenwart von Gefäßen und Nerven zugeſchrieben werden kann, welche immer einen Theil der Gewebe bilden und deren Menge, ſo geringe ſie auch ſey, auf das Reſultat der Analyſe einen Einfluß ausüben kann.

Die von Scherer erhaltenen Zahlen ſind folgende:

	Sehnen eines jungen Kalbes.	Nicht gekochte Hauſenblaſe.	Sclerotica.	Leim nach Mulder.
Kohlenſtoff . .	50,774	50,557	50,995	50,048
Waſſerſtoff . . .	7,152	6,903	7,075	6,447
Stickſtoff	18,320	18,790	18,723	18,380
Sauerſtoff . . .	23,754	23,750	23,207	25,125

Die Elementaranalyſe des Horngebildes hat folgendes Reſultat gegeben:

	Oberhaut der Fußſohle.	Nägel.	Haare.	Wolle.	Büffelhorn.	Die innere Schale des Eies auskleidende Haut.
Kohlenſtoff	50,752	51,089	50,622	50,653	51,540	50,674
Waſſerſtoff	6,761	6,824	6,613	7,029	6,779	6,608
Stickſtoff	17,225	16,901	17,936	17,710	17,284	16,761
Sauerſtoff, ꝛc.	25,262	25,186	24,829	24,608	24,397	25,957

Löst man nach Scherer das Horngebilde in Kalilauge auf, ſo verwandelt es ſich unter Ammoniakentwicklung in Proteïn. Beim Sättigen der alkaliſchen Flüſſigkeit mit einer Säure entweicht Schwefelwaſſerſtoff. Unterwirft man die mit Schwefelſäure angeſäuerte und filtrirte Flüſſigkeit der Deſtillation, ſo bekommt man als Deſtillat Eſſigſäure.

Die Federn hat Scherer anders zuſammengeſetzt gefunden als das Horngebilde, nämlich:

	Federbart.	Federſpuhle.
Kohlenſtoff	52,470	52,427
Waſſerſtoff	7,110	7,213
Stickſtoff	17,682	17,893
Sauerſtoff	22,738	22,467

Die mittlere faſerige und elaſtiſche Haut der Arterien hat bei der Analyſe gegeben:

Kohlenſtoff	53,750	53,393
Waſſerſtoff	7,079	6,973
Stickſtoff	15,360	15,360
Sauerſtoff	23,811	24,274

Die mittlere Arterienhaut könnte alſo aus 1 Atom Proteïn und den Elementen von 2 Atomen Waſſer entſtehen.

XVI. Kapitel.

Gerberei. Tannage. — Verſchiedene Zubereitungen der Häute zu Leder.

4135. Die Häute beſtehen aus einer thieriſchen Subſtanz, welche durch kochendes Waſſer leicht in Leim verwandelt wird. Sie ſchwängern ſich mit Waſſer und faulen an feuchten Orten. An der Luft trocknen ſie ein und werden ſo hart und ſteif, daß ſie durch Reibung leicht und ſchnell abgenützt werden.

Die der Operation des Gerbens unterworfene Haut verliert alle diese Unannehmlichkeiten; ſie wird dann Leder genannt.

Das Gerben hat zum Zweck, die thieriſche Subſtanz der Haut mit Gerbeſtoff zu verbinden und ſo eine Verbindung zu bilden, die in kaltem Waſſer unlöslich iſt, davon nicht leicht durchdrungen wird, ſelbſt durch kochendes Waſſer wenig angreifbar iſt und an die Auflöſungsmittel keine reine thieriſche Subſtanz, ſondern letztere immer zugleich mit Gerbeſtoff abgibt. Aus dieſen verſchiedenen Eigenſchaften geht hervor, daß das Leder unverfaulbar geworden iſt, denn es iſt offenbar untauglich, den Thieren und ſelbſt den mikroskopiſchen Thierchen, die bei allen fauligen Gährungen eine Rolle ſpielen, zur Nahrung zu dienen.

Das Leder iſt härter und widerſteht beſſer als die Haut.

Bei Berührung mit Waſſer ſaugt es dieſes wie ein Schwamm ein, verliert es aber wieder bald durch Verdunſtung. Die Haut hingegen ſchwillt zwar langſamer im Waſſer an, aber ſie behält dieſes hierauf länger und kann dadurch bedeutende Veränderungen erleiden.

Prüft man vergleichungsweiſe Haut und Leder, ſo erkennt man im letzteren leicht eine Menge von Faſern, welche wie die Haare eines Filzes durcheinander liegen. In der Haut können dieſelben Faſern, welche angeſchwollen ſind und ſich gegenſeitig drücken, nicht unterſchieden werden. Die Haut ſcheint eine gleichartige und durchſcheinende Maſſe zu bilden.

Aus dieſer Vergleichung ergibt ſich, daß beim Gerben den Faſern, woraus die Haut gebildet iſt, Gerbeſtoff geliefert wird, der ſich damit verbindet und ſie durch Zuſammenziehung von einander ſondert. Dadurch wird alſo das Leder wie ſchwammig, welche Eigenſchaft man ihm durchs Klopfen zum Theil nimmt. Außerdem wird es undurchſichtig, welcher Umſtand leicht zu begreifen iſt.

Die ſchwammige Struktur, welche die Häute beim Gerben annehmen, macht die Nothwendigkeit erklärlich, ſie durchs Klopfen für Waſſer weniger durchdringlich zu machen, weil dadurch das dicke Leder zuſammengedrückt wird; daſſelbe bezweckt man bei dünneren Häuten durch das Zurichten, corroyage, bei welcher Operation man ſie oft mit Fett einſchmiert.

Das Gerben beſteht aus mehreren Operationen, welche zum Zwecke haben, von der Haut das Fett, die Haare, das Fleiſch und die Oberhaut wegzunehmen, ſie zu reinigen, geſchmeidig zu machen und zu ſchwellen.

Die erſteren Operationen bedürfen keiner Erklärung, die letztere erfordert aber zum Verſtehen ihrer Eigenthümlichkeit einige Beſchreibung.

Man ſchwellt die Haut mittelſt Säuren. Dieſes Schwellen oder Beitzen, gonflement, geſchieht durch Bindung einer großen Menge Waſſers, wodurch die Haut etwas durchſcheinend wird. Auf dieſe Operation folgt die Anwendung des Gerbeſtoffs, das eigentliche Gerben.

Das Gerben beſteht darin, daß man die aufgeſchwollene Haut in eine Auflöſung von Gerbeſtoff bringt, welche augenſcheinlich von der Oberfläche nach Innen wirkt. Man begreift, daß der Gerbeſtoff, indem er ſich mit den Faſern der Oberfläche verbindet und ſie zuſammenzieht, auf dieſe Weiſe Zwiſchenräume bildet, durch welche er zu den inneren Faſern gelangen kann,

die, indem ſie ſich ihrerſeits zuſammenziehen, ihm den Zutritt bis zu den innerſten Theilen des Gewebes verſchaffen.

Daraus geht hervor, daß das Schwellen der Haut einen großen Einfluß auf das Gerben ausübt, weil dadurch dieſe Abſonderung der Faſern bewirkt wird, welche die Haut durchdringbar für Flüſſigkeiten und folglich zugänglich für die Gerbeſtofflöſungen macht, von welchen ſie durchdrungen werden muß.

Aus dem Geſagten erhellt alſo, daß das Schwellen und Gerben die zwei weſentlichen chemiſchen Operationen ſind, welchen die Häute bei der Loh- oder Rothgerberei unterworfen werden. Das Schwellen geſchieht immer unter Mitwirkung von Milchſäure, Schwefelſäure oder Salzſäure. Das Gerben wird im allgemeinen mit Eichenrinde und bisweilen mittelſt Sumach, wenn man minder gefärbte Häute erhalten will, vorgenommen. In letzterer Zeit hat man die Anwendung eines neuen Stoffes, des Dividivi vorgeſchlagen.

Die Gerberei fängt an dem Antrieb Theil zu nehmen an, der ſeit einigen Jahren in allen Zweigen der chemiſchen Induſtrie herrſcht; man ſieht daher auch in jedem Augenblick neue Verfahrungsarten auftauchen, deren Zukunft ſchwierig genau vorherzuſehen iſt. Ich werde mich mithin hier auf die Mittheilung des alten Zuſtandes dieſer Induſtrie beſchränken und eine ſummariſche Angabe der neuen Methoden, welche in den größeren Gerbereien verſucht werden, daran knüpfen.

4136. Vor der Beſchreibung der gegenwärtigen Lederfabrikation wollen wir einige Worte über die beiden angewandten Rohſtoffe, nämlich die Lohe und die Häute ſagen.

Die in Frankreich angewandte Lohe iſt, wie man weiß, nichts anderes, als die Rinde verſchiedener Eichen. *) Die von Quercus glomerata kommende iſt ſehr geſchätzt. Im ſüdlichen Frankreich gebraucht man in großer Menge die Rinde der Zwergeiche (Quercus coccifera); dieſe iſt gut für ſtarkes Leder; da ſie aber das Leder ſteif macht, ſo kann ſie nicht zum Gerben des Oberleders dienen; dem damit gegerbten Leder ertheilt ſie einen ſtarken Geruch.

*) Anſtatt der Eichenlohe und mit dieſer gemengt wird in unſeren Gerbereien jetzt die Fichtenlohe in großer Menge angewendet. D. Ueberſ.

Im Allgemeinen verwendet man die Rinde von 18 bis 30 jährigen Eichen; einige Perſonen behaupten gleichwohl, aber mit Unrecht, daß die Rinde alter Bäume vorzuziehen ſey. Letztere gebraucht man in Amerika und England. Rinden, die ſchon ſeit mehreren Jahren eingeſammelt ſind, färben das Leder roth, was ein Nachtheil iſt, weil man im Handel möglichſt weiße Produkte verlangt.

Die Erfahrung hat bewieſen, daß man die Eiche im Frühjahre abſchälen ſoll, wenn der Saft in größter Thätigkeit iſt. Davy hat durch die Analyſe direct bewieſen, daß im Frühjahre abgeſchälte Rinde 6,04 Gerbeſtoff enthält, während die im Herbſte geſammelte Rinde nur 4,38 gab. Uebrigens muß die Zeit zum Einſammeln mehr oder minder ſpät ſeyn, je nachdem die Jahreszeit ſelbſt mehr oder minder ſpät eintritt. Um die Rinde abzuſchälen, nimmt man davon an beiden Enden des Stammes einen runden Streifen hinweg, hierauf ſchält man ſie ſtreifenweiſe der Länge nach ab. Man trocknet ſie langſam im Schatten; zuletzt vereiniget man ſie zu Bündeln und verſendet ſie.

Eine gute Rinde erkennt man an ihrer Farbe; ſie ſoll außen weiß, innen roth, trocken und rauh an der Holzſeite ſeyn; ſie muß ſich leicht zerbrechen laſſen, wenige holzige Faſern haben und einen ſehr adſtringirenden Geſchmack beſitzen. Man kann ſich übrigens vom Werth einer Rinde direct überzeugen, entweder daß man ſie im Kleinen an einigen Häuten verſucht, oder wenn man den Gehalt an Gerbeſtoff durch Leim oder Brechweinſtein beſtimmt.

Um die Eichenrinde zum Gerben der Häute anzuwenden, iſt es nothwendig, die auflöſende Wirkung des Waſſers durch mehr oder minder vollkommenes Pulvern der Rinde zu begünſtigen. Dieſes Pulvern geſchieht entweder am Walde, wenn es die Lage erlaubt, eine wohlfeile bewegende Kraft zu haben, oder am Ort des Verbrauches ſelbſt.

Man bedient ſich, um die Eichenrinde gehörig zu zerkleinern, mehrerer Verfahrungsarten; ſo hat man hierzu Stampfen, gehörig von einander abſtehende horizontale Mühlſteine, vertikale Mühlſteine ꝛc.; aber alle dieſe Mittel laſſen etwas zu

wünſchen übrig. Folgender Apparat wird allgemein in Paris angewendet und gibt ein gutes Reſultat.

Zuerſt werden die Rinden mittelſt einer Maſchine, wovon wir eine Zeichnung gegeben haben und die in der Erklärung der Kupfertafeln hinlänglich beſchrieben iſt, gröblich zerhackt; die geriffelten Walzen haben 67 Centimeter im Durchmeſſer und machen 130 Umläufe in einer Minute. Während dieſer Zeit gelangen 17 Meter Rinde hindurch, und da jede Walze mit 4 Meſſern verſehen iſt, ſo werden dieſe 17 Meter in Stücke von 33 Millimeter Länge zerſchnitten. Eine Schneidemaſchine kann 750 Kilogrammen Rinde in einer Stunde zerſchneiden. Man bringt das Produkt in eine Glockenmühle, die einer in den Haushaltungen zum Kaffeemahlen gebräuchlichen Mühle ganz ähnlich iſt. Nur iſt die Hülſe von Gußeiſen, 4 Centimeter dick; ihr oberer Durchmeſſer hat $0{,}50^{m.}$ und ihre Höhe beträgt $0{,}35^{m.}$. Die Schnelligkeit der Spindel, welche von ſehr hartem Gußeiſen und mit gegoſſenen ſchneckenförmigen Schienen verſehen iſt, beträgt 25 Umläufe in einer Minute. Sie zermahlt in 24 Stunden 60 Säcke zuvor zerhackter Rinde, was 3900 Kilogr. gleich iſt. Mit derſelben bewegenden Kraft, und um denſelben Grad von Feinheit zu erhalten, erzeugen die Stampfmühlen nur 1400 Kilogr. Lohe.

Die oben beſprochene Schneidemaſchine macht 130 Umläufe in der Minute; ſie zerſchneidet 750 Kilogr. Rinde in einer Stunde und kann 3 Mühlen verſehen. Die gemahlene Rinde muß an einem trockenen Orte aufbewahrt werden.

4137. Der Sumach wird unter mehreren Umſtänden mit der Eichenrinde gleichzeitig angewendet. In Frankreich, wo ſein Preis viel höher als jener der Lohe iſt, wird er ſogar dieſer beim Gerben des Saffianleders vorgezogen. Er bietet in dieſem Falle den großen Vortheil dar, die Häute nicht zu färben; aber es iſt zu bedauern, daß er nicht beſſer ihre urſprüngliche Geſchmeidigkeit erhält. Man findet im Handel mehrere Sorten Sumach; die geſchätzteſte kommt einzig vom Gerberſumach (Rhus coriaria), und beſteht aus Blättern, Blattſtielen und jungen Zweigen, die man pulvert und mit einander vermengt.

Der ſicilianiſche Sumach iſt ſehr geſchätzt: ſein ziemlich feines Pulver iſt hellgrün; ſein Geruch hat Aehnlichkeit mit dem der Veilchen; ſein Geſchmack iſt ſehr zuſammenziehend. Wir erhalten aus Sicilien zwei hauptſächliche Sumachſorten: der Sumach von Alkamo iſt der geſchätzteſte für Saffiangerberei; die zweite, an adſtringirenden Stoffen minder reiche Qualität wird kaum anders als zur Farbe angewendet.

Spanien, Portugal und Italien produciren gleichfalls Sumach, der aber zum Gerben des Leders weniger geſchätzt iſt als der ſicilianiſche. In Frankreich endlich ſammelt man zum Gerben vorzüglich zwei Sumachſorten: Fauvis und Redon.

Erſtere, welche dem ſicilianiſchen Sumach nahe kommt, iſt die geſchätzteſte. Man kultivirt ſie beſonders im Departement du Var und wendet ſie ebenſo an, obwohl ihr Werth etwas geringer iſt. Die zweite Sorte, redon oder redoul, welche von Coriaria myrtifolia kommt, wird in Languedoc kultivirt. Der Strauch (Gerberſtrauch), welcher ſie liefert, wird im Mittel 1 Meter 51 C. hoch. Das körnige und trockene Pulver iſt graulichgrün.

Die Zubereitung des Sumachs geſchieht ſo, daß man die Stängel an der Sonne trocknet und die Blätter davon durchs Klopfen mittelſt Stöcke oder Gabeln trennt.

Die Blätter werden unter vertikalen Mühlſteinen, welche jenen in den Oelmühlen angewandten ähnlich ſind, gemahlen. Dann iſt der Sumach für den Handel hergerichtet; um ihn zu verſenden, wird er in leinene Säcke verpackt.

4138. Die zum Gerben angewandten Häute werden, als Rohſtoffe betrachtet, in friſche oder grüne und in trockene Häute eingetheilt, welche letzteren bis zur Zeit der Anwendung entweder durch Salz oder durchs Trocknen vor Fäulniß geſchützt werden.

Die inländiſchen Häute werden im friſchen Zuſtande vom Metzger ſogleich zum Gerber gebracht; die vom Schinder gelieferten Pferdehäute gehören auch in dieſe Kategorie.

Was die ausländiſchen Häute anbelangt, ſo kommen dieſe hauptſächlich aus Braſilien und Buenos-Ayres. Sie ſind gewöhnlich ſo trocken, daß es, um ſie zu bearbeiten, nöthig iſt, ſie in den grünen Zuſtand zu bringen, was durch langes Ein-

weichen in Waſſer und bisweilen durch häufiges Walken gelingt. Durch Anwendung des letzteren Verfahrens gelangt man mit allen Häuten, ſo alt und trocken ſie auch ſein mögen, zum Zweck, vorausgeſetzt, daß ſie nicht verändert ſind.

Die friſchen Häute, welche einige Zeit lang transportirt werden müſſen, und ſelbſt diejenigen, welche der Gerber erhält und nicht ſogleich in Arbeit nehmen kann, werden eingeſalzen. Einige Gerber nehmen 5 Kilogr. Salz für eine mittlere Rindshaut im Sommer und etwas weniger im Winter. In einer der größten Fabriken nimmt man nur 2 Kilogr. ganz gewöhnliches Salz für eine Haut zur achttägigen und 4 Kilogr. zur einmonatlichen Aufbewahrung. Bei den zum Transport nach Europa beſtimmten Häuten von Buenos-Ayres und Montevideo rechnet man, da ſie einen großen Weg zurückzulegen haben, 7 bis 8 Kilogr. Salz für eine Haut von 30 bis 35 Kilogr. Gewicht. Das Salz, welches groß kryſtalliſirt ſeyn ſoll, damit es ſich langſamer auflöſe, wird auf die Fleiſchſeite geſtreut.

Die eingeſalzenen Häute werden in der Fabrik zu Haufen aufgeſchichtet.

Vom Geſichtspunkt des Gerbens aus betrachtet, kann man alle Häute in zwei verſchiedene Klaſſen theilen; die einen, wie die Ochſen-, Büffelhäute, ꝛc. ſind zur Bereitung von ſtarkem Sohlleder beſonders geeignet. Mit den andern, wie Kuh-, Kalbs-, Pferdehäuten, ꝛc. bereitet man weiches Leder für Stiefelſchäfte und Schuhe. Ebenſo erhält man mit letzteren Häuten die für Sattel- und Wagenzeug beſtimmten Produkte, mit einem Worte, alles unter den Namen Ober-, Schmal-, Fahl- oder Weichleder, **molleterie**, begriffenes Leder.

Das Gerbeverfahren iſt verſchieden, je nachdem man die erſte oder zweite Klaſſe von Häuten behandelt; wir wollen es daher auch der größeren Klarheit wegen in zwei beſonderen Artikeln beſchreiben.

Uebrigens findet man bei allen angewandten Verfahrungsarten drei hauptſächliche Operationen wieder: das Enthaaren, **dépilage**, welche Arbeit im Wegnehmen der Hauthaare beſteht; das Schwellen oder Beitzen der Haut, **gonflement**, um ſie zur Aufnahme von Gerbeſtoff fähig zu machen; endlich das eigentliche Gerben, **tannage**.

1°. Gerben der Kuh-, Kalbs-, Pferde-, ꝛc.-Häute zur Bereitung des Oberleders.

4139. Die Zubereitung dieſer Häute beſteht in folgenden ſechs verſchiedenen Operationen:

1. Periode.
- 1°. Aufweichen in Waſſer oder vorgängiges Wäſſern, déssaignage.
- 2°. Einweichen im Kalkäſcher, plenage.
- 3°. Enthaaren, Abpählen, débourrage, dépilage.
- 4°. Bearbeiten auf dem Schabebock, travail de chevalets.

  Dieſe beiden letzteren Operationen werden unter dem Namen Waſſerarbeit, travail de rivière, begriffen.

2. Periode.
- 5°. Treiben oder Schwellen, travail de l'atelier des cuves.

3. Periode.
- 6°. Einlegen oder Verſetzen in die Lohgrube, mise en fosse.

Das Wäſſern oder Einweichen der Häute muß mehr oder minder lange dauern, je nach dem Zuſtande, worin ſie ſich befinden. Die friſchen Häute werden in fließendes Waſſer getaucht, oder in Ermanglung dieſes in Kufen, worin das Waſſer häufig erneuert wird. Man läßt ſie zwei bis drei Tage, je nach der Temperatur, darin und bewegt ſie während dieſer Zeit mehrmals, um das Blut und ſonſtige Unreinigkeiten wegzuſpülen.

Die getrockneten und beſonders die geſalzenen Häute müſſen länger gewäſſert und durchgearbeitet werden; es genügt nicht, ſie blos einzuweichen und die Unreinigkeiten und das darin befindliche Salz wegzuwaſchen, ſondern man muß ſie auch noch mit den Füſſen treten, täglich ausſtrecken, auf den Schabebaum bringen, bisweilen ſelbſt einige Tage lang in ſchwache Kalkmilch legen, herausnehmen und wieder auf dem Schabebaum mit dem Streicheiſen bearbeiten, ꝛc.

Dieſe verſchiedenen Manipulationen ſind nothwendig, um dieſe Häute geſchmeidig zu machen und ſie in einen dem der friſchen Häute ungefähr gleichen Zuſtand zu verſetzen.

Sind die Häute gehörig gewaſchen und aufgeweicht, ſo werden ſie ſogleich in den Kalkäſcher gebracht.

Dieſer beſteht gewöhnlich aus vier oder fünf rechtwinkligen hölzernen oder beſſer gut gemauerten, mit Cement überzogenen, in der Erde befindlichen und mit dieſer gleichen Gruben. Der Gebrauch dieſer Gruben gründet ſich auf das Syſtem des methodiſchen Erſchöpfers oder des Ausziehens durch Rotation; ſie enthalten alſo alle Kalkmilch in verſchiedenen Stärkegraden. Jede Grube enthält ihrerſeits das am meiſten erſchöpfte Kalkbad, hierauf die vier minder ſchwachen und zuletzt das ſtärkſte. Die mit Kalk zu behandelnden Häute kommen nach und nach in die fünf Gruben und zwar zuerſt in die ſchwächſte und am meiſten erſchöpfte Kalkmilch, plain mort, und zuletzt in die kräftigſte, plain neuf. Zu letzterer fügt man neues Kalkhydrat; die zwiſchen der erſten und letzten befindlichen Gruben werden Mitteläſcher, plains moyens, genannt.

Jede Grube kann 120 bis 300 Häute, je nach den Dimenſionen dieſer, faſſen. In drei Wochen bis 1 Monat iſt das Einweichen im Kalkäſcher bendiget; es dauert mehr oder weniger lang, je nach der Dicke der Häute, ihrer Cohäſion und der äußeren Temperatur.

Iſt die Kalkmilch in der erſten Grube beim Herausnehmen der Häute erſchöpft, ſo wird ſie durch Hinzufügen von neuem Kalk wieder belebt. Letzterer muß vollkommen gelöſcht und frei von Klumpen ſeyn, weil dieſe den Nachtheil hätten, die Häute zu durchlöchern.

Die auf ſolche Weiſe wiederbelebte erſchöpft geweſene Kalkmilch wird alſo, wie wir geſagt haben, zur ſtärkſten gemacht.

Die Menge des angewandten Kalkes beträgt 6 Hektoliter für 120 bis 150 Häute mittlerer Größe.

Das Einweichen in Kalkmilch hat zum Zweck, das Abpählen zu erleichtern; dieſes Verfahren beſitzt aber weder die gewünſchte Regelmäßigkeit noch Schnelligkeit, und iſt mit einigen weiter unten bezeichneten Nachtheilen verbunden.

Sind die Häute lang genug in Kalkmilch macerirt worden, damit ſich die Haare leicht hinwegnehmen laſſen, ſo ſchreitet man zum Enthaaren oder Abpählen. Der Arbeiter legt auf den Schabebaum zwei oder drei doppelt zuſammengelegte Häute, um eine Unterlage zu bilden, auf welche er die zu enthaarende Haut bringt und dieſe mit einem ſtumpfen runden Meſſer, dem

ſogenannten Schabeiſen, deſſen Form man auf Tafel CXXVIII, Fig. 7. ſieht, und welches von oben nach unten zu geführt wird, abpählt. Nach dem Enthaaren werden die Häute ſogleich in hölzerne Kufen gelegt, aus welchen man ſie erſt zu folgenden Operationen nimmt; manchmal, wenn die äußere Temperatur hoch iſt, wird auch das Waſſer in dieſen Kufen mehrmals erneuert.

Das Bearbeiten auf dem Schabebaum zerfällt außer dem ſo eben beſchriebenen Enthaaren in vier verſchiedene Behandlungen.

1°. Mit einem runden ſchneidenden Meſſer (Scherdegen) nimmt man das Fleiſch und die an der Haut gebliebenen Unreinigkeiten weg.

Man wäſſert dann die Häute wieder in mit friſchem Waſſer gefüllten Kufen.

2°. Mit einem mit Handgriffen verſehenen ſichelförmigen Meſſer werden die unnützen Lappen der Haut weggeſchnitten und beſonders die Ränder, welche dicker ſind als der übrige Theil; dieſe Abfälle werden zum Leimſieden benützt. Die Häute wäſſert man wieder.

3°. Mit einem Stein von derſelben Natur wie der Schleifſtein, der aber wie das Schabeiſen befeſtiget und zu einer nach der Rundung des Schabebaums gekrümmten Klinge geſchnitten iſt, ſtreicht man die Haar- oder Narbenſeite, fleur, um ſie milde zu machen. Darauf neues und drittes Wäſſern.

4°. Endlich werden beide Seiten der Haut vollkommen mit einem Meſſer mit zirkelrunder Klinge gereiniget, bis das Waſchwaſſer klar und farblos abläuft und die Haut ein ſchönes weiſſes Anſehen erhalten hat. Man nennt dieß die große Bearbeitung, donner la grande façon.

Ein einziger Arbeiter kann in einem Tage ein Dutzend Häute auf die beſchriebene Weiſe bearbeiten.

Dieſe verſchiedenen Bearbeitungen der Häute erfüllen noch einen wichtigen Zweck, indem dadurch die Poren der Haut von dem ſie inkruſtirenden Kalk gereiniget werden; indeſſen bleibt davon leider immer eine gewiſſe Menge zurück, welche allen Bemühungen des Arbeiters widerſteht und ſpäter der Einwir-

kung des Gerbeſtoffs hinderlich iſt, weil damit eine unauflösliche Verbindung entſteht, welche das Leder hart macht. *)

Häute, welche z. B. 7 bis 7,50 Kilogr. wiegen, geben beim Bearbeiten auf dem Schabebaum 1 bis 1,50 Abfall.

4140. Die Wirkung des Kalkwaſſers iſt allein nicht hinreichend, um die Häute in einen ſolchen Zuſtand zu verſetzen, daß ſie unmittelbar mit der Lohe zuſammengebracht werden könnten; man muß ſie zuvor in etwas angeſäuerter Lohbrühe ſchwellen laſſen. Hierauf beginnt man die Verbindung mit dem Gerbeſtoff, indem man ſie in Kufen taucht, welche neue Lohbrühe enthalten. Die Berührung der Haut mit der Lohe hat mit vieler Vorſicht zu beginnen, weil ſonſt die Oberfläche des Gewebes ſchlecht zubereitet, das Innere ſchlecht gegerbt, leer gelaſſen oder ein lockeres Anſehen bekommen würde.

Aus dieſem Grunde werden alſo die Häute in Kufen gelegt, welche eine ſchwache und ſaure Lohbrühe oder Treibfarbe, die am Aräometer 0,4 zeigt, enthalten. Dieſe Lohbrühe kommt von Lohe, die in den Gruben einen großen Theil ihres Gerbeſtoffs verloren, und die ſich durch langes Liegen an der Luft verändert hat und nur mehr eine ſchwache und ſaure Auflöſung gibt. Während der erſten drei oder vier Tage ſorgt man dafür, die Häute auf quer über den Kufen liegende Bretter emporzuheben; bei jedesmaligem neuem Eintauchen ſetzt man einen oder zwei Körbe voll Lohe hinzu, um die Flüſſigkeit zu verſtärken, und nach jedem ſolchen Zuſatz werden die Häute zwei oder drei Stunden lang umgerührt. In dieſen Flüſſigkeiten beginnt die Haut, ſich mit dem Gerbeſtoff zu verbinden und die allgemein bekannte orangegelbe Farbe anzunehmen. Nach dem letzten Lohzuſatz läßt man die Häute drei bis vier Tage lang ruhig in der Brühe, hierauf bringt man ſie in eine neue Reihe von Kufen, welche eine 0,9 ſtarke Auflöſung von friſcher Lohe enthalten. Nachdem man die Stärke der Lohbrühe zwei- bis dreimal vermehrt und die Häute jedesmal zwei bis drei Stun-

---

*) Zur beſſeren Entfernung des Kalkes kommen in vielen Gerbereien die enthaarten Felle einige Stunden lang in eine aus Tauben- oder Hühnermiſt oder Hundekoth und warmem Waſſer angeſetzte Beize, worauf ſie auf dem Schabebaum weiter behandelt werden. D. Überſ.

den lang umgerührt hat, läßt man dieſe vierzehn Tage lang vollkommen ruhen.

Das Schwellen dauert im Ganzen 25 bis 30 Tage lang, nach welcher Zeit die zubereiteten Häute der direkten Wirkung der Eichenrinde oder Lohe ausgeſetzt werden können. Durch das vorhergehende Antreiben bekommen die Häute Farbe und ſchwellen an. Sie beginnen in den Schwellbeitzen ſich zu gerben, allein dieſes Gerben iſt nur ſehr oberflächlich und beſchränkt.

Das eigentliche Gerben geht an freier Luft in hölzernen, in die Erde verſenkten Kufen oder gemauerten Gruben vor ſich, in welche die Häute ſchichtenweiſe mit der in mehr oder minder feine Stücke zerkleinerten Eichenrinde gelegt werden. Bevor man die Häute ausbreitet, ſtreut man auf den Boden der Grube eine ungefähr 15 Centimeter dicke Schichte alter Lohe, die man mit einer zweiten, einige Centimeter dicken Schichte neuer Lohe bedeckt. Auf dieſe Schichte legt man eine Haut, hierauf eine neue Lohſchichte, dann wieder eine Haut, u. ſ. f. bis die Grube voll iſt, auf welche Art die beiden Oberflächen einer jeden Haut in unmittelbarer Berührung mit der Lohe ſich befinden.

Ueber die letzte Lohſchichte kommt eine 33 Centimeter dicke Schichte ſchon gebrauchter Lohe, welche Hut heißt, zu liegen, und auf dieſe Bretter, die man zur Ausübung eines nützlichen Druckes mit Steinen beſchwert.

Iſt die Grube auf ſolche Weiſe hergerichtet, ſo gießt man ſchon mit Lohe geſättigtes Waſſer darauf, welches alle Theile befeuchtet, den Gerbeſtoff auflöst, dieſen auf die Haut überträgt und ſo die Verbindung der Haut mit dem Gerbeſtoff bewerkſtelliget.

Die auf die beſchriebene Art angefüllten Lohgruben überläßt man vier, ſechs und bisweilen acht Monate ſich ſelbſt; man leert ſie während dieſer langen Zeit nur ein einziges Mal aus, um die Häute mit neuen Schichten friſcher Lohe umzulegen, ſo daß dann die Häute, welche am Boden lagen, wo der Gerbeſtoff am reichlichſten iſt, in die Höhe kommen. Jede Grube enthält 600 bis 700 Häute.

Das Leder iſt, wenn es aus den Lohgruben kommt, loh-

gahr. Es wird von anhängender Lohe geſäubert und ohne weitere Zubereitung zum Zurichten gebracht.

4141. Wir haben geſagt, daß die Pferdehaut in die Klaſſe der zu Weichleder beſtimmten Häute gehört; da aber das dafür geeignete Gerbeverfahren etwas von dem oben beſchriebenen verſchieden iſt, ſo wollen wir dasſelbe hier kurz beſchreiben.

Die Pferdehaut gerbt ſich mit großer Leichtigkeit und gibt nach 50tägiger Bearbeitung ein ſehr ſchönes Leder. Die Reihe der Operationen, welche damit bei Reulos und bei Budin, Gerbern in Paris, die ſich mit dieſer Art Induſtrie beſonders beſchäftigen, vorgenommen wird, iſt folgende.

Die Pferdehäute werden eine Nacht lang gewäſſert, hierauf kommen ſie allmählich in drei Kalkgruben, wovon die letzte für 140 Häute mit 6 Hektolitern Kalk beſchickt wird. Man darf die Häute nur einen Tag lang in jeder Grube laſſen; das Einweichen im Kalkäſcher dauert alſo im Ganzen drei Tage lang. Die herausgenommenen Häute werden in fließendem Waſſer gut gewäſſert, dann enthaart und den verſchiedenen Bearbeitungen auf dem Schabebaum unterworfen.

Nach dem letzten Waſchen kommen die enthaarten, abgefleiſchten ꝛc. Häute in die Schwellbottiche; in der erſten Beitze bleiben ſie 6, 8 und im Winter ſogar 10 Tage lang, während welcher Zeit man ſie bisweilen und beſonders während der erſten zwei oder drei Tage acht- bis zehnmal emporzieht. Dieſe erſte Schwellbeitze zeigt $\frac{6}{10}$ ° am Beaumé'ſchen Aräometer. Iſt die Haut in der zweiten Beitze, ſo wird ſie täglich nur einmal herausgenommen; die Lohbrühe zeigt darin $\frac{9}{10}$ °. Nach 9 bis 10 Tagen kommen die Häute in die dritte Beitze, und bleiben hier in einer Brühe von 1°,2 ungefähr eben ſo lang. Endlich beitzt man ſie zum viertenmal in einer Brühe von 2°, was 12 bis 14 Tage lang dauert. Während dieſer letzteren Zeit wirft man täglich in jede Kufe zwei Körbe voll neuer Lohe von 25 Kilogr. und zuletzt ſogar ſieben Körbe voll. Beim Herausnehmen aus der vierten Beitze iſt das Pferdeleder gegerbt; man ſtreicht es auf einer Marmortafel zuerſt auf der Fleiſch-, dann auf der Haarſeite; hierauf hängt man es mittelſt Klammern an die Decke des Trocknenbodens an freie Luft, damit

es die überflüſſige Feuchtigkeit verliere, worauf es vor dem vollſtändigen Trocknen zum Zurichten kommt.

Eine 10 Kilogr. wiegende Pferdehaut verliert beim Enthaaren und Bearbeiten auf dem Schabebock 3 Kilogr. und gewinnt beim Gerben 4 Kilogr. Gegerbt wiegt ſie alſo 11 Kilogr.

Das Gerben der Pferdehaut iſt, wie man ſieht, ſehr einfach, indeſſen erfordert es doch während der ganzen Dauer der Operationen eine anhaltende und einſichtsvolle Aufmerkſamkeit; vom Gerben der Kuh- und Kalbshäute iſt es dadurch verſchieden, daß die Pferdehäute, wenigſtens in den zwei angeführten Fabriken, welche ausgezeichnete Produkte liefern, nicht in die Lohgruben gelegt werden. Man nennt dieß das Gerben in den Lohbrühen, tannage à la flotte, wobei das Leder in den Kufen ſchwimmend gegerbt wird.

2°. Gerben des Sohlleders.

4142. Das Gerben der zu Pfund- oder Sohlleder, cuirs forts, tauglichen Häute iſt in mehrern Punkten von der oben angegebenen Fabrikation des Oberleders verſchieden; welche Verſchiedenheiten durch die größere Dicke der Haut und die größeren Schwierigkeiten, die ſich der Verbindung des Gerbeſtoffs entgegenſetzen und dann durch den verſchiedenen Gebrauch des Leders veranlaßt werden.

So muß das Kuh-, Schaf- und Kalbsleder im allgemeinen geſchmeidig, weich und milde zum Gebrauche ſeyn; das Ochſen-, Büffel-, ꝛc. Leder, welches für Schuhſohlen und ähnliche Zwecke gebraucht wird, muß gehörig ſteif bleiben.

Der Kalkäſcher, worin die Häute mittelſt Kalkmilch zubereitet werden, wird zu Sohlleder, wenigſtens in vielen Fabriken, gar nicht gebraucht; man wendet dafür das Abpählen durch Schwitzen, ébourrage à l'échauffe, an, indem man die auf einen Haufen zuſammengelegten Häute einer leichten fauligen Gährung unterwirft; dieſe ziemlich ekelhafte Operation wird in geheitzten Stuben, deren Theile vor Fäulniß geſchützt ſind, vorgenommen.

Es iſt ſo ſchwierig, die Wirkungen dieſer Gährung zu regeln, daß man, beſonders im Sommer, die Häute einſalzen muß. Nach mehreren Tagen iſt die Epidermis der Haut hin-

länglich aufgelockert, um die Haare wegnehmen zu können, welche Operation auf dieſelbe Weiſe und mit den nämlichen Werkzeugen ausgeführt wird, welche man zum Enthaaren der Kalbs- und Schaffelle gebraucht

Im Jahre 1838 hat Delbut, ein geſchickter Gerber in Saint-Germain ein Verfahren zum Enthaaren dicker Häute eingeführt, welches ſchon lange in Montbeliard befolgt wird, nämlich jenes mittelſt Dampf. Bei Sterlingue, wo dieſe Methode im Gebrauche iſt, iſt die Schwitzkammer gewölbt, aus vollkommen unangreifbaren Materialien erbaut, 5,50 Meter lang und 3 Meter breit. Der Dampf wird durch einen doppelten Boden zugeleitet und tritt durch zahlreiche, im oberen Boden angebrachte Oeffnungen in die Kammer; das in der Kammer verdichtete Waſſer fließt durch dieſe Löcher wieder ab. Der untere Boden iſt ſo gelegt, daß das Waſſer leicht abfließſen kann; er iſt von gut cementirten Steinen, während der obere Boden von Holz iſt.

Die Temperatur der Schwitzkammer wird zwiſchen 20 und 26° erhalten; man muß ſie gut regeln, denn man weiß, daß unter Einfluß der Wärme und Feuchtigkeit die Gallerte ſich auflöſen kann, durch welchen Umſtand auf der Haut Narben entſtehen würden. Die Operation iſt nach 24 Stunden beendiget; das Abpählen kann auf die gewöhnliche Weiſe vorgenommen werden, nur ſtreut man die Haarſeite, um die Einwirkung des Meſſers zu erleichtern, mit ſehr feinem Sand ein. Die Urſache, daß ſich die Haare von den Häuten nach dem Schwitzen wegnehmen laſſen, rührt von einer beginnenden oberflächlichen Veränderung her. Ochſenhäute von 45 bis 50 Kil. Gewicht geben 12 bis 13 Kilogr. Abfall.

4143. Nach dem Enthaaren und den verſchiedenen Bearbeitungen auf dem Schabebaum kommen die Häute zum Anſchwellen in die Schwellbottiche. Das Schwellen wurde früher mit Gerſte vorgenommen, travail à l'orge, indem man mittelſt Gerſtenſchrot eine Flüſſigkeit bereitete, die man der ſauren Gährung unterwarf und in welche man die Häute tauchte. Man hatte drei Schwellbeitzen: die neue, mittlere und die alte, in welche alle die Häute nach und nach gebracht wurden. Dieſe Art zu arbeiten, welche jetzt allgemein aufgegeben iſt, hatte

große Nachtheile. Die Beitzen veränderten ſich leicht durch Temperaturwechſel und atmosphäriſche Einflüſſe. Ungewitter waren manchmal hinreichend, um ein ſchlechtes Leder zu geben.

Gegenwärtig nimmt man das Schwellen allgemein mit ſauer gewordener Lohbrühe vor.

Dieſe Arbeit geſchieht in acht neben einander befindlichen Kufen, wovon jede Lohbrühe von beſtimmtem Stärkegrad enthält. Die gehörig zubereiteten Häute kommen zuerſt in die ſchwächſte Flüſſigkeit, welche kaum ſauer iſt; hierauf taucht man ſie nach und nach in die 7 anderen Beitzen, zuletzt alſo in die mit Lohſtoffen am meiſten geſättigte Brühe. Früher blieben die Häute 25 bis 30 Tage lang in jeder Beitze, und wurden täglich, Morgens und Abends, herausgenommen, 3 Stunden lang abtropfen gelaſſen und wieder in die Kufen gethan. Gegenwärtig hat man die Zeit des Schwellens dadurch bedeutend abgekürzt, daß man die ſaure Beſchaffenheit der Lohbrühe durch Zuſatz einer mehr oder minder großen Menge Schwefelſäure, je nachdem man die Arbeit mehr oder minder ſchnell vollenden will, vermehrt. Zur erſten Beitze kommt keine Schwefelſäure, damit ſie nicht zu frühe auf das Leder einwirke, ſondern nur zu den darauf folgenden. Es iſt dieß ein Ueberbleibſel des Seguin'ſchen Verfahrens.

Die Schwefelſäure erleichtert und kürzt allerdings die Zubereitung der Häute auffallend ab, allein dieß geſchieht auch oft auf Koſten aller guten Qualitäten des Leders.

Die zum Schwellen der dicken Häute gebräuchliche ſaure Brühe wird alſo aus alter, in die Kufen geſchütteter Lohe, welche man zweimal mit Waſſer übergießt, bereitet; da aber eine auf ſolche Art bereitete Brühe oft nicht ſtark genug iſt, ſo ſetzt man, wie oben erwähnt, Schwefelſäure hinzu, bis ſie 10 bis 12 Grade am Eſſigmeſſer zeigt.

Sind die Häute hinreichend geſchwollen, um vom Gerbeſtoff leicht durchdrungen werden zu können, ſo taucht man ſie in neue Kufen, welche eine Auflöſung von friſcher Lohe enthalten. Bei dieſer Operation, refaisage, welche das Mittelglied zwiſchen dem Schwellen und dem Verſetzen in die Lohgrube bildet, werden die Häute nicht umgerührt. Die Oberfläche des Leders beginnt hier ſich zu gerben, wozu man die Wirkung der

Flüſſigkeiten durch mehrmaligen Zuſatz neuer Lohe und 2 bis 3 Stunden langes Umrühren nach jedem neuen Zuſatz bethätiget.

4144. Haben die Häute Farbe angenommen, ſo ſind ſie geeignet, in direkte Berührung mit der Lohe in offenen Gruben zu kommen. Wir werden auf dieſe bereits beſchriebene Operation nicht mehr zurückkommen, ſondern wollen nur hinzufügen, daß die Verbindung, welche bei kleinen Häuten oder Fellen in 6 bis 8 Monaten beendiget iſt, bei der Zubereitung des Sohlleders 18 Monate bis 2 Jahre zu ihrer Vollendung bedarf. Während dieſer langen Zeit nimmt man die Häute mehrmals heraus, um ſie zwiſchen neue Lohe zu ſchichten. Die zum Gerben erforderliche Lohmenge iſt ſehr verſchieden. Die von den Pariſer Schlächtereien mit Hörnern und Hirnſchale gelieferten Häute wiegen 50 Kilogr.; wenn ſie gegerbt und auf den Böden getrocknet ſind, ſo wiegen ſie 25 Kilogr. Sie brauchen 150 bis 175 Kilogr. Lohe. Manchmal ſind 130 Kilogr. hinreichend, welche man in vier Sätze vertheilt, nämlich 40 Kilogr. für den erſten Satz und 30 Kilogr. für jede der drei übrigen.

In der Provinz iſt das Gewicht der Häute ſehr verſchieden. In Bordeaux iſt es groß, in der Bretagne klein; man findet Unterſchiede von 18 bis 27 Kilogr.

Im Ganzen braucht man nicht viel weniger als 300 Kil. Lohe für 100 Kilogr. als friſch angenommener Häute, und das Gewicht dieſer ſteigt durchs Gerben auf 150 Kilogr.

In Frankreich befeuchtet man die Gruben wenig; in England gießt man ſo viel Waſſer hinein, daß man ſagen kann, daß die Häute beſtändig in ein Lohbad getaucht ſind; letzteres Verfahren gibt ein gutes Leder aber von dunkler Farbe, die man in Frankreich nicht gerne hat.

Das gegerbte Leder wird unmittelbar auf die über allen Gerbereien befindlichen luftigen Trocknenböden gebracht, wo man es auf hölzernen Tiſchen mittelſt gewöhnlicher Bürſten reiniget. Man hat geglaubt, dieſes Säubern mittelſt mechaniſch bewegter cylindriſcher Bürſten vornehmen zu können; allein dieſe Neuerung iſt noch nicht angenommen worden.

Nach dem Reinigen läßt man das Leder mehrere Tage lang trocknen; hierauf unterwirft man es, da es nicht weiter zugerichtet wird, der letzten Operation, nämlich dem Klopfen,

martelage, wodurch es feſt und auf der Oberfläche geebnet wird.

4145. In den meiſten Gerbereien geſchieht das Klopfen noch mit der Hand mit einem eiſernen oder beſſer meſſingenen Hammer und auf Tafeln von hartem polirtem Stein oder Marmor, welche in Gyps eingeſetzt ſind, und manchmal auf gußeiſernen, vollkommen geebneten Tafeln. Es iſt klar, daß die gußeiſernen Tafeln den Nachtheil haben, das Leder durch die Wirkung des Gerbeſtoffs auf die vom Leder abgewetzten Eiſentheilchen zu ſchwärzen.

In einigen größeren Gerbereien wird das Leder mittelſt eines mit einem Arm verſehenen Hammers geſtampft, der wie die Eiſenhämmer durch ein Kammrad bewegt wird. Nur wird der Pflock, worauf das Leder zu liegen kommt, mittelſt eines Mantels von Eiſenblech, worin man Lohkuchen brennt, erwärmt. Mit einem ſolchen Hammer können in einer Stunde $4\frac{1}{2}$ Stücke Leder zubereitet werden. Sterlingue wendet in ſeiner Gerberei ein anderes und beſſeres ſtudirtes Syſtem zum Klopfen des Leders an; es iſt dieß eine Art Keule, beſtehend aus einem ſtarken vertikalen hölzernen, unten mit einer dicken Meſſingſcheibe beſchlagenen Schlägel. Dieſe an ihrem oberen Theil mittelſt eines, ſeine eigene Bewegung durch ein Kammrad erhaltenden Hebels bewegte Stampfe fällt mit ziemlich groſſer Schnelligkeit auf das auf eine kupferne, durch Dampf erwärmte Scheibe gelegte Leder. Ein Arbeiter ſchiebt das Leder beſtändig hin und her, ſo daß dieſes den Stoß der Keule gleichförmig erhält.

Ein kleines, an jedem Apparat angebrachtes Schwungrad verpflanzt die Bewegung auf das Kammrad.

Die beiden vorhergehenden Syſteme haben den großen Fehler, im ganzen Gebäude eine allgemeine Erſchütterung zu verurſachen; dieſe Apparate werden nach und nach ſchadhaft und erfordern folglich häufige Ausbeſſerungen. Man muß ſie alſo ſehr feſt machen und im Erdgeſchoß auf gutem Grund aufſtellen.

Man hat dieſen Nachtheilen dadurch abhelfen wollen, daß man das Leder, ſtatt zu hämmern, mittelſt ſehr ſtarker Walzen glättete. Der Apparat iſt, abgeſehen von den Dimenſionen,

dem zum Glätten des Saffians gebräuchlichen ähnlich. In einigen Gerbereien vermehrt man beliebig den durch die Walze ausgeübten Druck mittelſt eines Hebels, der auf dem oberen Theil der Walze aufliegt und deſſen äuſſeres Ende mit Gewichtern mehr oder weniger ſtark beſchwert iſt. Es iſt dieß eine gute Vorrichtung; auch iſt es gut, die Unterlage für das Leder durch Dampf zu erwärmen, was einige Gerber unterlaſſen; denn wenn auch die Wärme nicht ganz und gar nothwendig iſt, wie es geſchickte Fabrikanten glauben, ſo iſt ſie wenigſtens ſehr nützlich und erleichtert die Arbeit merklich.

Man kann mittelſt dieſer Glättwalzen ein Leder in zehn Minuten zubereiten, und die von ihnen ausgeübte Kraft kommt ungefähr einer Pferdekraft gleich.

Laſſen auch die ſo eben beſchriebenen Verfahrungsarten in ihrem Reſultat etwas zu wünſchen übrig, ſo iſt dieß nicht ſo mit dem Berendorf'ſchen Hammer, deſſen gute Wirkungen alle Gerber anerkennen. Er beſteht aus einem langen eiſernen Hebel, der ſich in einer ſenkrechten Fläche um einen fixen Punkt dreht und ganz nahe am Drehungspunkt auf den Kopf einer eiſernen cylindriſchen Stampfe aufzuliegen kommt, die durch zwei Bänder befeſtiget und ſenkrecht in einem gußeiſernen Gerüſte geführt wird. Am unteren Theil hat die Stampfe einen bronzenen Kopf, der auf einen Amboß von demſelben Metall auffällt; letzterer liegt auf einem ſtarken, etwas nachgiebigen Balken von Tannenholz. Der Amboß iſt auf ſeiner Unterlage mittelſt eines Schraubenganges befeſtiget, wodurch er um ein Weniges höher oder niedriger geſtellt werden kann.

Der Hebel der Stampfe wird von einer Kurbelſtange ſo bewegt, daß ſein Lauf beſchränkt iſt.

Der Berendorfſche Hammer hat vor dem Sterlingue'ſchen den Vorzug, ohne Stöße zu arbeiten und einen Druck auszuüben, der je nach der Dicke und dem mehr oder minder ſtarken Trockenheitsgrad des Leders leichter geregelt werden kann, indem man mittelſt der Preßſchraube ohne Unterbrechung der Arbeit den Amboß höher oder niedriger ſtellt. Jede Stampfe macht 80 Schläge in einer Minute, und kann in einer Stunde drei ganze, d. h. ſechs halbe Stücke Leder klopfen, wobei ſie $2\frac{1}{2}$ Pferdekräfte ausübt.

4146. Die Lohrückſtände werden als Lohkuchen zum Brennen verkauft, wenn man ſie nicht in der Fabrik als Brennmaterial benützt. Ein Theil der Lohe wird auch an die Gärtner zu Miſtbeeten und Treibhäuſer verkauft; ſie erleidet eine Gährung, welche um die Pflanzen herum eine milde und gleiche Temperatur unterhält. Für letzteren Gebrauch wird ein Karren voll von 1500 bis 1600 Kilogr., die 500 bis 600 Kilogr. trockner Lohe entſprechen, zu 5 bis 6 Franken verkauft.

Die Lohkuchen werden in einer kupfernen cylindriſchen Form von 15 bis 18 Centimetern Durchmeſſer auf 6 bis 9 Höhe verfertiget; dieſelbe iſt zur Erleichterung der Bewegung mit zwei Handhaben verſehen. Der Arbeiter ſtellt dieſe Form auf eine leicht geneigte Marmorplatte und füllt ſie mit Lohe, die er mit den Füßen tritt, wobei er ſich an einer vor ihm geſtellten Stütze hält. Die ſo bereiteten Lohkuchen werden auf leichte, auf hölzernen Geſtellen ruhende Bretter gelegt und ſo an freier Luft getrocknet. In der Provinz macht ein Arbeiter täglich ungefähr 2000 Lohkuchen, die aber größer und feſter als die in Paris verfertigten ſind, wo ein Arbeiter die doppelte Anzahl macht.

In Paris iſt die Menge der Lohrückſtände ſo groß und das Trocknen derſelben im Winter ſo ſchwierig, daß die Gerber in den meiſten Fällen gezwungen ſind, ſie um ein Spottgeld zu verkaufen, weßhalb ſie nicht mehr als 2 Procent reinen Ertrag vom Ankaufspreis der Rinde abwerfen.

Die Gerber würden es ſicherlich als eine für ſie ſehr nützliche und vortheilhafte Sache betrachten, wenn ſie ein Verfahren beſäßen, um die gebrauchte Lohe in dem Maaße als ſie erſchöpft iſt, und mit aller bei dem geringen Werth des Materials nothwendigen Erſparniß zu trocknen. Man wird die Schwierigkeiten einer ſolchen Operation ſogleich begreifen, wenn man weiß, daß 3000 Kilogr. erſchöpfter Lohe durchs Trocknen ſich auf 1000 bis 1200 Kilogr. vermindern.

Anderſeits kann man durch Vergleichung folgender Ziffern die daraus zu ziehenden Vortheile vorherſehen:

1250 Kilogr. Eichenrinde könnten wenigſtens 1000 Kilogr. trockener Lohrückſtände geben, und nach der Erfahrung kommen dieſe 1000 Kilogr. in Beziehung auf Heitzkraft 800 Kilogr. Holz

oder 270 bis 300 Kilogr. Steinkohle gleich. Es gibt aber Fabriken, in welchen man täglich mehr als 10000 Kilogr. Lohe gebraucht.

4147. Die oben beſchriebenen Verfahrungsarten entweder zur Bereitung des Oberleders oder des Sohlleders bieten mehrere große Nachtheile dar, die wir nun bezeichnen wollen; ſpäter werden wir ſehen, wie man ſie zu vermeiden geſucht hat.

Der Kalk verändert bei ſeiner langen Berührung mit den Häuten ihr Gewebe mehr oder weniger, dringt in die Poren ein und bleibt darin hartnäckig im Zuſtand von Aetzkalk, kohlenſaurem Kalk und unlöslicher Kalkſeife, welche letztere durch Verbindung dieſer Baſis mit den in der Haut immer befindlichen fetten Stoffen entſteht.

Das zahlreiche Wäſſern und Bearbeiten der Haut nehmen davon dieſen Kalk, der beim Gerben merklich ſchadet, nur unvollſtändig hinweg. Er widerſetzt ſich dem leichten Eindringen des Gerbeſtoffs und ſeiner vollkommenen Verbindung mit der Haut.

Dieſer Widerſtand, den der Kalk allen Bearbeitungen der Haut entgegenſetzt, iſt ſo gegründet, daß die am beſten gegerbten Häute immer eine gewiſſe Menge davon zurückhalten und die Zurichter und beſonders die Fabrikanten lackirten Leders gezwungen ſind, die Häute durch eine beſondere Arbeit zu reinigen, um den reichlichen Schmutz herauszubringen. Wir werden weiter unten ſehen, wie man die großen Nachtheile des Kalkes zu vermeiden und ihn durch andere mehr oder minder vortheilhafte Agentien zu erſetzen geſucht hat.

Iſt ſchon der Nachtheil, den der Kalk beim Gerben ausübt, einer der größten, ſo iſt er unglücklicher Weiſe nicht der einzige; das Verfahren des Enthaarens durch faulige Gährung iſt wenigſtens ebenſo ſchlimm, und die größte Sorgfalt kann es nicht immer verhindern, daß dadurch ein Theil der Häute ſtark verdorben werde.

Das Schwellen bietet gleich Anfangs Mängel dar, welche der fortgeſchrittene Zuſtand unſerer Kenntniſſe in der Chemie und Mechanik nicht lange mehr dulden wird, beſonders in groſſen Fabriken, wo es ſo wichtig iſt, das Betriebskapital zu vermindern und Handarbeit zu erſparen.

Es wäre offenbar zweckmäßig, dieſe zahlreichen Kufen, worin die Wirkung der gerbenden Flüſſigkeiten ſo ſchlecht geleitet iſt, wo die Arbeit, ſo zu ſagen, zufällig vollbracht wird und wo die dennoch beträchtliche Handarbeit den Zweck nur halb erfüllt, durch beſſer combinirte Mittel zu erſetzen, welche die Verbindung des Gerbeſtoffs mit der Haut beſchleunigen.

Durch Einführung neuer Verfahrungsarten zum Enthaaren und Schwellen würde das Liegen in den Lohgruben an freier Luft ſehr bedeutend abgekürzt werden. Dieſe Arbeit, welche, wie wir geſehen haben, ganze Jahre lang dauert, und folglich ein ungeheures Betriebskapital erfordert, könnte um $\frac{4}{5}$ abgekürzt werden und würde die Operation des Gerbens von oft ſo unglücklichen Zufällen frei machen, welche von Veränderungen im Preiſe bedingt werden, die während einer ſo langen Zeit für die verfertigten Produkte eintreten können.

Einer der größten Mängel, welche noch die gegenwärtige Zubereitung des Leders darbietet, kommt von der oft übermäßigen Anwendung der Schwefelſäure zur Bethätigung und Vermehrung des Schwellens der Häute, beſonders der Ochſen- und Büffelhäute her. Dieſe Säure, welche, wie wir geſehen haben, zur Lohbrühe in den Schwellbottichen geſetzt wird, kürzt allerdings die Dauer des Gerbens ab, anderſeits aber ſchadet ſie allen guten Eigenſchäften, welche das Leder beſitzen ſoll; der Gerber findet daran ſeinen Vortheil zum Schaden des Käufers.

Die Nachtheile des gegenwärtigen Gerbeverfahrens rühren alſo hauptſächlich von folgenden Urſachen her:

1°. Von der Anwendung des Kalkes zum Enthaaren und Schwellen der Felle.

2°. Von der ſchlecht geleiteten Arbeit in den Schwellbottichen.

3°. Von der fauligen Gährung, welcher die großen Häute zum Zweck des Enthaarens unterworfen werden.

4°. Vom Gebrauche der Säuren.

4148. Felix Boudet, der ſich von den Nachtheilen überzeugt hat, welchen der Gebrauch des Kalkes zum Schwellen und Enthaaren der Felle verurſacht, iſt auf den Gedanken gekommen, den Kalk durch Aetznatron zu erſetzen, welches offen-

bar eine gleiche Wirkung hervorbringen muß, ohne die nämlichen Schwierigkeiten darzubieten. Die von ihm angewandte Flüſſigkeit kann leicht durch Entkohlenſäuerung einer ſehr verdünnten Auflöſung kryſtalliſirter Soda mittelſt Kalkmilch in gehörigem Verhältniſſe bereitet werden.

Die in dieſes alkaliſche Waſſer getauchten Felle ſchwellen ſchnell in einem ſehr hohen Grade an und können ſchon nach zwei bis 3 Tagen enthaart werden. Beim nachherigen Bearbeiten auf dem Schabebaum laſſen ſie ſich leichter putzen als die mit Kalk enthaarten Felle, weil das angewandte Agens auflöslich iſt und auflösliche Seifen bildet; die Felle liefern weniger Fett und zeigen ſich auf der Haarſeite auſſerordentlich milde. Kommen ſie hierauf in die erſte Lohbrühe, ſo werden ſie raſch vom Gerbeſtoff durchdrungen; mit einem Wort, alle Operationen des Gerbens geſchehen in einer dreimal kürzeren Zeit als wenn die Felle nach dem gewöhnlichen Verfahren zubereitet worden wären.

20 Kilogrammen in 500 Liter Waſſer aufgelösten und mit 15 Kilogrammen vollkommen gelöſchten Kalkes gemengten kohlenſauren Natrons reichen zum Einweichen und Enthaaren von 1000 Kilogrammen friſcher Felle hin.

Boudet hat als Enthaarungsmittel für die Felle auch das in England ſchon lange und in Frankreich ſelbſt in der Weißgerberei angewandte Schwefelarſenik oder Auripigment verſucht. Der gebrauchte Teig wird aus Schwefelarſenik und Kalkbrei verfertiget; Boudet hat ſich aber hierbei überzeugt, daß das Arſenik ohne Einfluß auf das erhaltene Reſultat iſt und daß das ganze Enthaarungsvermögen vom Schwefelcalcium herrührt, welches durch die Wirkung des Kalkes auf Schwefelarſenik gebildet wird.

Es gelang ihm wirklich, Schaaffelle zu enthaaren, als er auf ihre Haarſeite einen aus Kalk und Schwefelnatrium bereiteten Teig aufſtrich; die Wirkung war ſo ſchnell, daß nach 24 bis 30ſtündiger Berührung die Felle ſich vollkommen enthaaren ließen. *)

---

*) Eines der beſten, zur Anwendung im Großen aber zu theuer kommenden Ent-

Unter denſelben Umſtänden hatte Aetznatron nur eine kaum bemerkbare Wirkung ausgeübt, und reine Kalkmilch blieb ganz ohne Wirkung.

Die durch Schwefelcalcium enthaarten Felle werden auch im höchſten Grade tauglich gemacht, ſich in ſehr kurzer Zeit mit Gerbeſtoff zu verbinden.

Die Erfahrung allein kann entſcheiden, ob die Qualität des erhaltenen Leders nicht verändert wird, ob das auf ſolche Weiſe angeſchwollene Gewebe nicht etwas ſchlaff bleibt, ſelbſt wenn es vollkommen gegerbt iſt, endlich ob das Leder an der Luft alle ſeiue Eigenſchaften beibehält. Bisher hat ſich die Meinung der Gerber wenig günſtig zur Einführung dieſes Verfahrens gezeigt, welchem man vorwirft, von Waſſer angeſchwollenes Leder zu liefern, was ſich im Magazin zum Nachtheil der Qualität des Produktes wie auch zu jenem ſeines Gewichtes verliert.

4149. Einer der ausgezeichnetſten Gerber in Paris, Hr. Ogereau hat das Gerben abzukürzen geſucht; ſeine Bemühungen waren aber nicht auf Mittel gerichtet, das Gerben durch Anwendung eines neuen Enthaarungsfahrens zu bethätigen, ſondern auf die Vortheile, die man durch den methodiſchen Gebrauch der gerbenden Materie erringen könnte.

Nachdem alſo die Häute durch irgend ein Mittel in den gehörigen Zuſtand verſetzt ſind, um ſich mit dem Gerbeſtoff zu verbinden, verfährt Ogereau damit auf folgende Weiſe.

In eine hölzerne Kufe mit doppeltem Boden werden die zubereiteten, d. h. enthaarten und geſchwollenen Häute ſchichtenweiſe eingelegt; zwiſchen jede Schichte wird Lohe geſtreut, welche, indem ſie allen ihren Gerbeſtoff abgibt, auch die ganze Maſſe für Waſſer durchdringbar machen muß.

Iſt die Kufe bis auf $\frac{3}{4}$ voll, ſo gibt man für die erſte Operation reines Waſſer und für die folgenden ſchwache Lohbrühe, die ſchon zu einer vorhergehenden Operation gedient hat, hinein. Die Flüſſigkeit durchdringt die Maſſe allmählig und ſam-

---

haarungsmittel iſt das von R. Böttger empfohlene Calciumſulfhydrat, welches durch Hineinleiten von Schwefelwaſſerſtoffgas in Kalkbrei bereitet wird.
D. Ueberſ.

melt ſich dann zwiſchen den beiden Böden an, von wo ſie belie⸗ big in einen untern Behälter abgelaſſen werden kann. Sie wird da nach Bedürfniß wieder von einer Pumpe aufgenommen und auf die Oberfläche der Kufe zurückgeleitet.

Das von Ogereau zum Verſuch dieſes Syſtems im Großen eingerichtete Lokal enthält ſechs Kufen, wovon jede 100 Pariſer⸗ oder 120 Buenos⸗Ayres⸗Häute faſſen kann. Man läßt täglich die Flüſſigkeit am unteren Theil der Kufe in den darunter be⸗ findlichen Behälter ab und pumpt ſie von da aus wieder in die Kufe zurück. Auf dieſe Art iſt eine ſtetige Circulation hergeſtellt, und da alle in der Kufe enthaltenen Schichten der Flüſſigkeit ſich gegenſeitig verdrängen müſſen, ſo geht daraus hervor, daß jene in Berührung mit der Lohe geweſenen und mit Gerbeſtoff geſättigten auch mit den Häuten in Berührung kommen mußten. Diejenigen hingegen, welche ſich in die Häute gezogen, floßen nach Abgabe ih⸗ res Gerbeſtoffs ab und ſind dadurch ſogar ganz geeignet geworden, davon wieder eine neue Menge aus der Rinde, welcher ſie be⸗ gegnen, auszuziehen.

Die auf ſolche Weiſe geleitete Operation dauert ungefähr einen Monat lang; nach Verlauf dieſer Zeit muß man die Kufe ausleeren, die Lohe erneuern und dieſelbe Arbeit von Neuem beginnen. Zur Vollendung des Gerbens iſt ein dritter Satz nothwendig, welcher wie der erſte und zweite gegeben wird.

Die Häute werden alſo dreimal mit friſcher Lohe verſetzt. Man läßt täglich einen Theil der Flüſſigkeit ab, um ihn wie⸗ der auf die Oberfläche der Kufen zu gießen. Die ganze Arbeit, die Waſſerarbeit und das Schwellen mitgerechnet, dauert kaum länger als vier Monate.

Das nach dieſem Verfahren erhaltene Leder ſcheint ganz mit jenem nach der alten Methode bereiteten vergleichbar zu ſeyn. 100 Theile trockener Buenos⸗Ayres⸗Häute liefern 150 Theile Leder.

4150. Sterlingue hat ebenfalls verſucht, die alten Me⸗ thoden durch ein wohlfeileres und ſchnelleres Verfahren zu er⸗ ſetzen, und iſt dazu auf folgende Weiſe gelangt.

Er läßt alle vorgängigen Operationen, wie ſie früher wa⸗ ren, und richtet ſeine ganze Aufmerkſamkeit auf das Gerben; ſtatt der gewöhnlichen Kufen gebraucht er auch in die Erde

verſenkte Bottiche, wovon jeder mit einem doppelten Boden verſehen iſt, zwiſchen welchen ſich die gerbende Flüſſigkeit anſammelt. Sie fließt da durch ein hölzernes Rohr ab, in welchem ſie bis zum oberen Theil des Bottichs emporſteigt, wo ſie durch eine Seitenöffnung in den folgenden Bottich gelangt. Daraus folgt, daß durch alle auf die Oberfläche des erſten Bottichs gegoſſene Flüſſigkeit eine gleiche Menge der am Boden dieſes Bottichs angeſammelten Flüſſigkeit in der Röhre in den zweiten Bottich emporgehoben wird, durch dieſen u. ſ. f. von einem Bottich in den anderen fließt.

Aus dieſer ganzen Einrichtung ergibt ſich, daß wenn man zehn Bottiche hätte, wovon jeder die zu gerbenden Häute mit der dreifachen Gewichtsmenge Lohe enthält, man alle zehn Tage einen Bottich ausleeren und einen neuen füllen könnte. Zum Gang der Operation wären alſo zwölf Bottiche nöthig, wovon zehn zur Arbeit und zwei zum Ausleeren und Verſetzen. Würde es ſich ums Gerben mit Lohbrühe handeln, ſo könnte auch dieſe Arbeit ohne Schwierigkeit vorgenommen werden. Wir wollen die Ordnung der Bottiche bezeichnen mit

Waſſer ⟶ 1 2 3 4 5 6 ⟶
⟵ 12 11 10 9 8 7 ⟵

Indem das Waſſer in der durch die Pfeile angezeigten Richtung gehen würde, und die Häute in der nämlichen Richtung in die Bottiche gelegt würden, während die Lohe in entgegengeſetzter Richtung hineinkäme, wäre es ſehr leicht, ſchnell und regelmäßig zu gerben. Aber man müßte ſich zu einem häufigen Ausleeren und Füllen der Bottiche entſchließen, da man die Häute von der Lohe in dem Maße trennen müßte, als jene gegerbt und dieſe erſchöpft würden.

Zur Vermeidung dieſes Uebelſtandes und zur Erzielung eines vollkommneren und beſonders ſchnelleren Gerbens hat Sterlingue bei dieſem Verfahren zum Erſatz eines Theils Lohe, den er wegläßt, den Gebrauch ſtarker Lohbrühen eingeführt. Allein die Concentration der Brühen unterliegt zahlreichen Schwierigkeiten, weil der Gerbeſtoff ſich in der Wärme bei Zutritt der Luft ſtark verändert und dadurch ſeine gerbenden Eigenſchaften verliert.

4151. Bei allen ſo eben beſchriebenen Verfahrungsarten abſorbiren die thieriſchen Faſern der Hautoberfläche ſchnell die gerbende Subſtanz und verſchließen folglich bis auf einen gewiſſen Punkt den Durchgang zu den inneren Faſern, beſonders bei dicken Häuten. Es war demnach wichtig, ein Mittel zur Ueberwindung dieſes Hinderniſſes und zur Erleichterung des Eintritts der Lohbrühe zu finden. Spilsbary wendet folgende Methode an: Man enthaart und ſchert die Häute auf die gewöhnliche Weiſe, prüft dann aufmerkſam den Zuſtand, worin ſie ſich befinden, und findet man Löcher daran, ſo näht man dieſe ſorgfältig zu, ſo daß ſie undurchdringlich werden Man richtet drei hölzerne Rahmen von derſelben Größe her, deren Ränder durch Schrauben befeſtiget werden; auf den einen Rahmen legt man die Haut und breitet ſie bis über die Ränder aus, darauf kommt der zweite Rahmen zu liegen, ſo daß die Ränder beider Rahmen die Haut an ihrem ganzen Umfang einklemmen und feſt halten; auf dieſelbe Weiſe wird eine Haut auf die Oberfläche des zweiten Rahmens gelegt und dieſe zweite Haut mit dem dritten Rahmen angedrückt. Darauf preßt man die drei Rahmen mittelſt mehrerer Schraubenmütter zuſammen, die durch die an den äußeren Rändern der Rahmen angebrachten Henkel oder Handhaben gehen und welche die Haut gehörig befeſtigen, damit die gerbende Flüſſigkeit darauf wirken könne.

Zwiſchen beiden Häuten befindet ſich alſo ein Raum, in welchen man, wenn die Rahmen aufrecht ſtehen, die gerbende Flüſſigkeit mittelſt einer Röhre bringt, die von einem oberen Behälter heruntergeht, während die Luft durch ein Ventil entweicht, welches man ſchließt, wenn der Sack gefüllt iſt. Der obere Hahn bleibt offen, um eine Verbindung mit dem Flüſſigkeitsbehälter herzuſtellen, ſo daß durch den Druck der Flüſſigkeitsſäule die Flüſſigkeit mit Gewalt durch die Poren der Haut durch langſames Einfiltriren gelangt und der Gerbeſtoff ſich ſo mit den kleinſten Faſern in Berührung befindet. Die Wirkung dieſes Druckes gibt ſich durch ein beſtändiges Siekern auf der äußeren Oberfläche der Häute zu erkennen.

Iſt dieſe Operation beendiget, ſo ſchließt man den oberen Hahn und öffnet den unteren, um die Flüſſigkeit abfließen zu laſſen. Man macht alsdann die Schrauben los, nimmt die

Rahmen auseinander, zieht die zuſammengedrückten Ränder der Häute davon ab und trocknet das Leder, um es hierauf auf die gewöhnliche Weiſe fertig zu machen.

4152. Der Gerber William Drake hat in dieſes Verfahren eine Veränderung eingeführt; er taucht die Häute, nachdem ſie auf die gewöhnliche Weiſe zubereitet ſind, in eine ſchwache Lohbrühe, worin ſie durch öfteres Wenden und Bewegen leicht gegerbt werden, bevor ſie zur flachen Infiltration kommen. Man legt dann zwei Häute, ſo viel als möglich von gleicher Größe und Form, mit den Narbenſeiten aufeinander und näht ſie an ihrem ganzen Umfang mit einem Schuſterdraht genau zuſammen, ſo daß ein zur Aufnahme der Lohbrühe hinlänglich feſter Sack entſteht. Dieſer Sack wird hierauf an Zapfen mittelſt an den Seiten angenähter Stricke aufgehängt. Am oberen Ende des Sackes läßt man eine Oeffnung, um einen Trichter darauf zu ſetzen, mittelſt welchen man die kalte Lohbrühe hineingießt, bis der Sack voll iſt. Nach einer gewiſſen Zeit, welche nach der Qualität der Häute wechſelt, wird die äußere Oberfläche feucht und unter dem Sacke fangen Tropfen ſich zu bilden an. Man fängt dieſe in einem paſſenden Gefäße auf, und hat man eine hinreichende Menge dieſer Flüſſigkeit, ſo gießt man ſie abermals in den Trichter, ſo daß der Sack vollkommen geſpannt bleibt.

Werden die Häute hart und feſt, obwohl ſie an allen ihren Theilen gleich feucht ſind, ſo erhöht man die Temperatur der Luft des Arbeitslokals, welches immer gut gelüftet, war, von 20° auf 65°. Dieſe Wärme muß man laſſen, bis die Häute an allen ihren Punkten hart und feſt geworden ſind. Fangen ſie an einigen Theilen ſich zu ſchwärzen an, und vermindert ſich die Flüſſigkeit nur wenig mehr, ſo kann man die Häute als gegerbt betrachten. Man leert dann den Sack aus, indem man unten die Naht an einigen Stellen auftrennt. Nachdem man die Ränder weggeſchnitten, macht man das Leder auf die gewöhnliche Weiſe fertig. Während die Häute an den Hacken hängen, neigt man ſie ein wenig auf die Seite, um zu verhindern, daß ſie runzelig werden, und um die gleichmäßige Wirkung der Flüſſigkeit zu erleichtern.

Nach dieſem Verfahren, ſagt deſſen Erfinder, kann eine

Haut in zehn Tagen ebenſo vollſtändig gegerbt werden, als nach der alten Methode in zehn Monaten. Ure hat ein Stück Sohle von einem auf ſolche Weiſe ſchnell gegerbten Leder geſehen, welches vollkommen gut zu ſeyn ſchien, indeſſen hat man ſeine Dauer im Vergleich zu jener des gewöhnlichen Leders nicht verſucht.

Knowlys und Knesbury beſchleunigen das Eindringen des Gerbeſtoffs in die Häute dadurch, daß ſie dieſe in ein verſchließbares Gefäß bringen, deſſen Luft durch eine Luftpumpe ausgepumpt wird und in welches dann die gerbende Flüſſigkeit kommt. Sie verſichern, daß die Häute auf dieſe Art ſo gut durchdrungen werden, daß ſie in ſehr kurzer Zeit gegerbt ſind.

4053. Ein Pariſer Gerber, Hr. Vauquelin, hat ein Verfahren erfunden, welches folgende Vortheile darbieten ſoll:

1°. Die Häute werden durchaus keiner Veränderung durch die in den Gerbereien gewöhnlich angewandten chemiſchen Agentien, wie Kalk, Natron, Schwefelſäure ꝛc. unterworfen.

2°. Die durch dieſes Verfahren zubereiteten Häute können von der gerbenden Flüſſigkeit durchdrungen werden, ohne daß das Gewebe hierzu durch das beträchtliche Aufſchwellen der Häute zu ſehr aufgelockert würde.

3°. Die Handarbeit wird durch die für die meiſten Operationen angewandten Maſchinen vermindert; man gebraucht deßhalb allerdings eine Dampfmaſchiene, oder eine andere bewegende Kraft, durch deren Koſten die Verminderung der Handarbeit etwas ausgeglichen wird.

4°. Endlich richtet dieſer Gerber die gegerbten Felle mittelſt beſonderer Maſchinen auf eine neue Art zu.

Der von ihm befolgte Operationsgang iſt folgender:

Die Häute werden zuerſt 24 bis 48 Stunden lang, je nach der Temperatur, gewäſſert, während welcher Zeit das Waſſer ein- bis zweimal erneuert wird.

Aus den Weichbottichen kommen die Häute in eine Art Walke, deren Trog ſich hin und her bewegt, ſo daß die Stöße jeden Augenblick eine andere Stelle treffen. Hier werden die Häute eine halbe bis eine ganze Stunde lang der Wirkung der

Stampfen ausgeſetzt, die ſie mit Beihülfe eines ſchwachen Dampfſtrahles ſehr geſchmeidig macht. Hierauf bringt man ſie in eine an allen Seiten geſchloſſene Trocknenkammer, worin man ſie zwölf Stunden lang bei einer Temperatur von ungefähr 30° der Wirkung des Waſſerdunſtes überläßt. Dieſe Trocknenkammer muß gewölbt und aus gutem, vollkommen cementirtem Material gebaut ſeyn. Auch kann man ſich einer großen hölzernen Kufe bedienen, welche beliebig an allen Seiten verſchloſſen werden kann. Beim Austritt aus der Trocknenkammer werden die Häute 24 Stunden lang in lauwarmes Waſſer getaucht. Wäre das Waſſer zu warm, ſo könnte es die Häute verändern, und man würde kein ſo gutes Leder erhalten.

Nach dieſen Operationen können die Häute leicht enthaart und auf dem Schabebaum bearbeitet werden.

Das Abpählen könnte nach Vauquelins Angabe auch leicht in einem Faſſe oder Cylinder von 2 bis 3 Metern Durchmeſſer vorgenommen werden, der innen mit vielen großen, an ihrem Ende zugerundeten hölzernen Nägeln beſetzt iſt und in einem größeren, verſchloſſenen Cylinder liegt, welcher unbeweglich bleibt und das condenſirte Waſſer enthält. Sind die Häute in den inneren Cylinder gebracht, ſo dreht man dieſen ungefähr eine Stunde lang. Dieſer Cylinder iſt an beiden Enden durch Drahtgitter verſchloſſen, durch welche die Haare gehen, um ſich zwiſchen beiden Cylindern anzuſammeln, aus welchen man ſie ganz geſäubert und für die Kummetmacher geeignet nimmt.

Iſt das Enthaaren beendiget, ſo ſchreitet man zum Scheren, écharnage, welche Operation, ſtatt wie gewöhnlich mit der Hand vorgenommen zu werden, mittelſt einer Maſchine, einer Art Scheermeſſer geſchieht, die ſo beſchaffen iſt, daß alle dickeren und überflüſſigen Theile der Haut ſehr ſchnell weggeſchnitten werden. Durch dieſe Operation wird das Zurichten des Leders erleichtert; auch haben die ſo erhaltenen fleiſchigen Abfälle zur Leimfabrikation viel mehr Werth, als wenn die Häute gegerbt ſind.

Nach dem Abſcheren wäſcht man die Häute und bearbeitet ſie entweder auf dem Schabebaum oder man gibt ſie wieder in die oben beſprochene, mit hölzernen Nägeln beſetzte große Tonne.

Man bringt ſie hierauf wieder in die Walke, wo ſie eine Stunde lang mit lauwarmem Waſſer durchgearbeitet werden. Vauquelin bekommt die für dieſe Operation nothwendige Temperatur, indem er in den Walktrog einen Dampfſtrahl leitet, während er durch ein anderes Rohr kaltes Waſſer zufließen läßt.

Nach dem Walken kommen die geſchmeidig gemachten und geſchwollenen Häute in eine große Tonne, durch welche eine mit Armen verſehene Axe geht.

Auf die Häute gibt man Lohbrühe, die man durch Uebergießen von 75 Kilogr. Lohe mit 210 Kilogr. Waſſer bereitet. In dieſer Flüſſigkeit werden die Häute beſtändig durch die Arme umgerührt, die ihrerſeits durch eine Dampfmaſchine bewegt werden. Die Häute bleiben in dieſer Treibfarbe gewöhnlich drei Stunden lang.

Iſt die Farbe gegeben, ſo legt man die Häute aufeinander und unterwirft ſie der Einwirkung allmählig ſtärker werdender Flüſſigkeiten, wobei ſie während der erſten drei Tage täglich dreimal gewendet werden. Außerdem kommen ſie täglich in den Walktrog, um eine halbe bis eine Stunde lang geſtampft zu werden. Die Stampfen kneten, wie wir geſehen haben, die Häute, machen ſie geſchmeidig und fähiger zur Aufnahme neuer Lohe, indem ſie die in den Hautporen enthaltene Brühe austreiben. Nach jedesmaligem Walken werden die Häute wieder in der mit Armen verſehenen Tonne mit Lohbrühe behandelt, die in dem Maaße, als ſich die Operationen wiederholen, ſtärker gemacht wird.

Nach dem Behandeln in der Treibfarbe kommen alſo die Häute abwechslungsweiſe aus der Rührtonne in die Walke und von dieſer in die Tonne. In dem einen dieſer Apparate ſind ſie der Wirkung der Lohe ausgeſetzt, im anderen muß die Lohbrühe durch den auf die Häute ausgeübten ſtarken Druck dieſe durchdringen und erſchöpft heraustreten.

Nach 12 bis 14 tägiger Arbeit ſind die Häute beinahe gegerbt und es bleibt, um ihnen allen nöthigen Gerbeſtoff zu geben, nichts mehr übrig, als ſie zehn Tage lang mit friſcher und gepulverter Lohe in Berührung zu laſſen.

Dieſe letzte Arbeit geſchieht, wie gewöhnlich, durch Einſtreuen einer Schichte friſcher Lohe zwiſchen jede Hautſchichte, und wird, während ſie beim gewöhnlichen Gerben ſo lange dauert, hier ſehr ſchnell beendiget. Beim Herausnehmen aus den Kufen ſind die Häute lohgar.

Nach dem Vauquelin'ſchen Verfahren können alle Häute, ſelbſt die von den gewöhnlichen Gerbereien nicht angenommenen gegerbt werden. So ſind gewiſſe afrikaniſche Häute, welche ſo trocken waren, daß man ſie in den gewöhnlichen Gerbereien nicht gebrauchen konnte, beinahe eben ſo leicht als friſche Häute gegerbt worden, nachdem man ſie durch Walken geſchmeidig gemacht hat.

Uebrigens werden die verſchiedenen Häute nach dieſem Verfahren in folgenden Zeiten gegerbt:

Ochſenhäute	in 90	Tagen
Kuhhäute	„ 60	„
Kalbſelle	„ 30	„

Zurichten des Oberleders. Corroyage.

4154. Nach dem Gerben braucht das Sohlleder nur noch einer einzigen Operation, nämlich dem Klopfen unterworfen zu werden, das Kuh=, Kalbs=, ꝛc. Leder, alſo das ſogenannte Oberleder muß aber noch beſonders zugerichtet werden, um es für jeden Gebrauch tauglich zu machen, wozu es Glanz, Farbe und beſonders ein glattes und geſchmeidiges Anſehen haben ſoll.

Man erhält dieſes Reſultat, wenn man das Leder einweicht, noch einmal walkt, und um es geſchmeidig zu machen, mit Oel oder Talg einſchmiert, krispelt, glättet, ꝛc.

Das zugerichtete Leder wird von den Schuhmachern, Sattlern, Kummetmachern, Koffermachern, Scheidenmachern, Buchbindern ꝛc. gebraucht.

Für jede dieſer Anwendungen muß das Leder beſondere Eigenſchaften haben und folglich verſchieden zugerichtet werden, weßhalb das Zurichten aus einer Menge von Operationen beſteht, die es zu einer beſonderen Kunſt machen, welche gewöhnlich auch in von den Gerbereien ganz getrennten Werkſtätten ausgeübt wird.

So bereitet der Zurichter gekrispeltes, pantoffeltes oder geglättetes, eingeöltes, mit Talg eingeſchmiertes, gewichstes Leder, endlich auch ſolches, welchem man ſo ſehr als möglich die natürliche Farbe läßt. Jede dieſer Zurichtungen erfordert einige Abänderungen im Gang der Operation; nur die vorgängige Bearbeitung iſt bei allen die nämliche, daher wir zuerſt dieſe beſchreiben und hierauf die Verſchiedenheiten jeder Zurichtung angeben wollen.

Zuerſt ſchneidet man vom Leder alle unnützen Theile weg, welche einen Theil der Arbeit und der zum Zurichten angewandten Ingredienzien umſonſt abſorbiren würden; dieſe ſind der Schweif, die Stirne, Brüſte ꝛc.

Das dem Zurichter trocken und hart übergebene Leder muß durchs Walken, défonçage, geſchmeidig gemacht werden, zu welchem Zwecke man es in Waſſer einweicht, dann mit den Füßen tritt oder walkt, bis es zur Bearbeitung hinlänglich geſchmeidig iſt. Hierauf kommt es auf den Falzbock, um es auf der Fleiſchſeite zu putzen, ſcheren, es überall ungefähr gleich dick zu machen, endlich um es mehr oder weniger dünner zu ſchaben, je nachdem man es mehr oder minder geſchmeidig haben will. Dieſe Bearbeitungen geſchehen mittelſt verſchiedener Meſſer, wovon das eine ſtumpfe Schneide hat und zum Streichen der dünnſten Theile dient, während das andere zum Falzen, d. h. zum Wegnehmen der ganzen Hautoberfläche von der Fleiſchſeite gebraucht wird.

Das in dieſem Falle angewandte Meſſer oder Falzeiſen iſt dadurch bemerkenswerth, daß ſeine Schneide rechtwinklich zur Klinge umgebogen iſt, ſo daß dieſe ſenkrecht zur Haut geführt werden muß. In einigen Fällen gebraucht man ſtatt das Falzeiſens ein Inſtrument, welches Schlichtmond, lunette, heißt und ein ringförmiges Meſſer darſtellt. Seine Klinge iſt 6 bis 8 Centimeter breit; in der Mitte iſt es mit einem Loche verſehen, wodurch man zum Feſthalten die Hand ſteckt. Die Klinge iſt nicht flach, ſondern ein wenig umgebogen; ſie wird vom Arbeiter mit ihrem Rücken gegen das Leder gehalten.

Der Schlichtmond nimmt vom Leder keine ſo dicke Schichte weg als das Falzeiſen, weßhalb man ihn anwendet, wenn

man das Leder nicht zu dünn machen will. Bei ſeinem Gebrauche muß das Leder frei hängen und ſeine Ränder müſſen zuvor gefalzt ſein. Der Schlichtmond wird nur für den mittleren Theil des Leders, der immer dünner iſt, gebraucht. Alles mit Oel eingeſchmierte Leder wird geſchlichtet.

Iſt das Leder gefalzt oder geſchlichtet, ſo wird es gekrispelt, tirer à la paumelle, welche Arbeit zum Zweck hat, das Leder narbig und geſchmeidig zu machen, und für jedes Oberleder ohne Ausnahme vorgenommen wird. Das Krispelholz, paumelle, iſt von hartem Holze, ungefähr 30 Centimeter lang und 10 bis 12 breit; auf der oberen Seite iſt es flach und eben, aber unten der Länge nach gewölbt, ſo daß es in der Mitte am dickſten iſt. Dieſer gewölbte Theil iſt nach der Breite in wenig eckige Rinnen gefurchtet. Oben hat das Krispelholz einen ledernen Griff, durch welchen der Arbeiter die Hand ſtecken kann. Zum Gebrauch dieſes Werkzeuges ſchlägt man ein Viertheil der Haut mit der Narbenſeite gegen die Fleiſchſeite um, ſetzt das Krispelholz auf die Narbenſeite und bewegt dieſes darauf ſtark hin und her, indem man die Stelle, welche ſtoßweiſe gerieben wird, immer auf die Mitte der Haut legt. Man wiederholt dieſelbe Operation auf den drei übrigen Viertheilen des Leders und bearbeitet dann ebenſo die Fleiſchſeite, wodurch man die gebildeten Narben niederdrückt und das Leder glatter und milder macht.

Manchmal werden dieſe Operationen erſt nach dem Färben vorgenommen. Man macht das Leder mehr oder weniger feinnarbig, je nachdem das Krispelholz mehr oder minder fein gekerbt iſt; will man das Leder noch milder haben und die Narben, die man beim Krispeln der Fleiſchſeite zerſtört hat, wieder leicht herſtellen, ſo pantoffelt man das Leder mit dem Pantoffelholz, welches wie das Krispelholz geſtaltet iſt, aber keine Kerben hat, ſondern mit einem glatten Stück Kork beleimt iſt.

Die letzte Operation endlich, welche an jedem Oberleder vorgenommen wird, iſt das Streichen, étirage, welches zum Zweck hat, das Leder an allen ſeinen Theilen ſo gleichförmig als möglich zu machen.

Das Streicheiſen, étire, iſt von Kupfer oder Eiſen, je nachdem man eine Färbung des Leders vermeiden will oder

nicht, und ſein dem Leder zugewendeter Theil endet in eine abgerundete Schneide. Der Arbeiter hält den entgegengeſetzten mit einem Holzſtück eingefaßten Theil mit beiden Händen, ſchabt mit Gewalt die dicken Stellen, wo noch Fleiſch oder Lohe ſich befindet, nimmt die dickſten Theile an der Seite der dünnſten hinweg, mit einem Wort, er macht die Haut feſter, gleichförmiger, dichter und geſchmeidiger.

Geſtrichenes Leder, cuirs étirés. Leder, welches auf keine andere als die oben beſchriebene Art zugerichtet und zuletzt geſtrichen worden iſt, kann unmittelbar in den Handel gebracht werden. Dieſe Zurichtung iſt die einfachſte; man nimmt hierzu gewöhnlich leichtes Kuh- und Kalbsleder, welches dann zu Sohlen für leichte Schuhe, zu Brandſohlen ꝛc. dient.

4155. Mit Talg eingeſchmiertes Leder. Cuirs en suif. Man bereitet es mit Kuh- oder Kalbsleder, welches nach den weiter oben angegebenen verſchiedenen Operationen über der Flamme leicht geſengt wird, damit das Fett, womit man es einſchmieren will, nicht ſogleich nach dem Auftragen geſtehe; man breitet das Leder auf einem Tiſche aus und trägt dann das heiße Unſchlitt mittelſt eines dicken, aus vereinigten Wollſtücken gemachten Pinſels auf beiden Seiten des Leders und zwar zuerſt auf der Fleiſchſeite auf. Das Unſchlitt darf weder zu heiß noch zu kalt ſeyn, denn im erſteren Fall würde es das Leder verbrennen und im zweiten ſchlecht eindringen; auch müſſen die Ränder und der Hintertheil gut mit Talg geſpeist werden. Nach dem Einſchmieren weicht man es 8 bis 10 Stunden lang ein, dann wird es gewalkt und zuletzt auf der Fleiſchſeite gekrispelt und, um die Narbenſeite glatt zu machen, die Narben niedergeſtoßen.

Hierauf legt man das Leder mit der Fleiſchſeite auf den Tiſch, ſtreckt es mit den Armen und macht es mit dem Streicheiſen gleichförmig; die Narbenſeite wird mit beim Falzen erhaltenen Lederabſchabſeln zur Wegnahme des Fettüberſchuſſes abgewiſcht. Endlich ſchwärzt man es ſogleich ohne es wegzunehmen, weil die ſchwarze Farbe minder ſchön würde, wenn das Leder trocken wäre.

Die zum Schwärzen des Leders angewandte Flüſſigkeit iſt nichts anders als eine Auflöſung von Eiſen in einer ſehr ſchwachen

Säure. Man bereitet ſie durch Uebergießen von altem Eiſen mit ſaurem Bier in einer Tonne, worin man ſie einige Zeit lang läßt. Schwache Eſſigſäure und ſelbſt ſehr verdünnte Schwefelſäure würde dieſelbe Wirkung haben; auch gebraucht man hierzu oft die ſchwarze Brühe der Hutmacher, welche aus Gummi, Blauholz, Galläpfeln und Eiſenvitriol beſteht. Im letzteren Falle iſt die ſchwarze Farbe ſchon bereitet; im erſteren entſteht ſie durch die Einwirkung der Eiſenlöſung auf den im Leder enthaltenen Gerbeſtoff. Die mit ſaurem Bier gemachte Beize verändert übrigens das Leder weniger als die mit Schwefelſäure bereitete. Als Auflöſungsmittel des Eiſens wendet man auch verdorbenen Wein, ſaure Lohbrühe ꝛc. an.

Hat man auf das noch feuchte Leder die erſte Schichte der ſchwarzen Beitze mittelſt eines wollenen Lappens oder einer roßhaarenen Bürſte aufgetragen, ſo legt man das Leder zuſammen und läßt die Farbe eindringen; iſt es halb trocken, ſo wird die zweite Schichte und hierauf eine dritte aufgetragen, die man ganz trocken werden läßt.

Nach dem Auftragen der Beitze kommt noch eine Schichte ſauren Biers darauf, worauf das Leder gekrispelt wird; man entfettet die Narbenſeite durch Reiben mit einem Stück alten Tuches, darauf narbt man das Leder wieder mit einem feinen Krispelholz, endlich gibt man ihm Glanz mit einer Berberitzenabkochung, die man mit einem ganz gleichartigen Zeug, der das Leder nicht ritzen kann, aufträgt, welche letztere Operation mehrmals wiederholt wird, bis das Leder auf den gehörigen Zuſtand gebracht iſt.

Das auf die angegebene Weiſe zugerichtete narbige Kuhleder wird von Sattlern, Kummetmachern, Koffermachern, ꝛc. gebraucht; das ſchönſte nimmt man zum Ueberziehen der Kutſchen, ꝛc.

Das mit Talg eingeſchmierte Kalbleder wird beinahe auf dieſelbe Weiſe wie das Kuhleder bereitet; nur ſchont man es, da es ſchwächer iſt, hierbei mehr und fettet es weniger ein. Ein Dutzend Kalbsfelle, welches 19 bis 20 Kilogr. wiegt, erfordert ungefähr 6 bis 7½ Kilogr. Talg oder eine entſprechende Menge eines anderen Fettes, denn dieſe Felle werden beinahe alle mit Oel zugerichtet.

4156. Eingeöltes Kalb- und Kuhleder. Veaux et vaches en huile Zum Einölen nehmen die Zurichter manchmal reinen Fiſchthran, aber es iſt beſſer, ſich der Weißbrühe, dégras, der Sämiſchgerber zu bedienen, welche ein Gemeng von Thran und Pottaſche iſt, das in den Sämiſchgerbereien zum Entfetten der Felle angewendet wird. Dieſe Weißbrühe iſt dicker als der Thran, ölt das Leder beſſer ein und macht es milder; um ſie anzuwenden, vermengt man ſie gewöhnlich mit einem gleichen Gewicht Thran.

Eine Kuhhaut ſaugt 3 Kilogr. Weißbrühe ein. Kalbfelle erfordern davon im Verhältniß zu ihrem Gewicht mehr. Ein Dutzend derſelben, welches 14 Kilogr. wiegt, nimmt ungefähr 5 Kilogr. Weißbrühe auf; indeſſen beobachtet man in dieſer Beziehung ungeheure Unterſchiede. So nimmt ein leichtes Bretagner Kalbfell nur 200 Grammen Weißbrühe auf, während ein Pariſer Kalbfell gegen 2 Kilogr. erfordern kann.

Um das Leder einzuölen, muß es noch etwas feucht ſeyn, damit es vom Oel nur nach und nach und im Maaße des Trocknens durchdrungen werde.

Iſt das Leder trocken, ſo reiniget man es durch Walken. Hierauf ölt man es wieder, aber dieſesmal mit mehr Thran als Weißbrühe, ein, und walkt es von Neuem. Um endlich die Narbenſeite zu entfetten, reibt man das Leder mit einer in ſchwache Pottaſchenlauge getauchte Bürſte und färbt es unmittelbar mit Eiſenbeitze ſchwarz. Nach dem erſten Auftragen der Beitze krispelt man es der Quere nach, gibt ihm dann die zweite und letzte Eiſenbeitze und trocknet es in der Kälte. Iſt das Leder trocken, ſo wird es gewalkt, gekrispelt, von den Rändern befreit, geſchlichtet, pantoffelt; zuletzt trägt man auf der Narbenſeite zur Erhöhung der ſchwarzen Farbe eine leichte Schichte Oel auf.

Manchmal will man dem Kuh- und Kalbleder ſelbſt nach dem Einſchmieren mit Talg oder Thran ſeine natürliche Farbe laſſen, in welchem Falle man alle Operationen ſehr vorſichtig vornehmen und für dieſe Arbeit die ſchönſten und fleckenloſen Häute wählen muß. Hat man ſie mit Talg oder Oel eingeſchmiert, ſo glättet man ſie manchmal nur mit dem Streicheiſen; am häufigſten aber trägt man auf die Narbenſeite ſchnell eine

leichte Schichte einer Farbe auf, welche durch Aufgießen von Gelbbeeren und Safran mit Bier bereitet wird.

Um dieſe Farbe nach dem Trocknen heller zu machen, reibt man das Leder mit weißer Leinwand.

Ziegen- und Schafleder wird beinahe ebenſo wie das vorhergehende zugerichtet, nur erfordert es zugleich mehr Arbeit und Schonung. Es wird ebenfalls mit Talg oder Oel eingeſchmiert und geſchwärzt.

Die bisher angegebenen Methoden zum Gerben ſind nicht die einzigen zur Erhaltung der Häute angewandten. Dieſe Methoden ſind nicht nur nach den Ländern, ſondern auch nach dem Gebrauche, wozu die Häute beſtimmt ſind, verſchieden; ſo wird das Juftenleder auf eine von den angegebenen Arten ſehr verſchiedene Weiſe zubereitet; daſſelbe iſt der Fall mit dem zur Verfertigung von Handſchuhen, Riemerarbeiten, ꝛc. ꝛc. gebräuchlichen Leder.

Wir wollen nun die Bereitung des Juftenleders, die des ungariſchen Leders und die Weißgerberei nach einander betrachten.

Juften. Cuir de Russie.

4157. Die Ruſſen beſitzen ſeit langer Zeit ein Verfahren zur Bereitung eines beſonderen, durch aromatiſches Holz rothgefärbten Leders, welche ſie Juften *) nennen. Dieſes Leder iſt ſehr geſucht, weil es im feuchten Zuſtande nicht ſchimmelt, von Inſekten nicht angegriffen wird und dieſe wegen ſeines Geruches ſogar aus ſeiner Nähe vertreibt. Um es zu erhalten, enthaart man die Häute durch Einweichen in eine Lauge, welche ſo ſchwach iſt, daß ſie nicht auf die thieriſche Faſer wirkt; hierauf werden ſie gewäſſert, mehr oder minder lang, je nach ihrer Beſchaffenheit, gewalkt und, nachdem man ſie in warmem Waſſer gewaſchen hat, gähren gelaſſen. Nach acht Tagen nimmt man ſie heraus, manchmal aber iſt es nothwendig, ſie zum Aufſchließen der Poren zum zweitenmale ein-

*) Der Name Juften, Jufti, bedeutet ein Paar, weil man je 2 und 2 Stücke dieſes Leders zuſammen färbt. D. Ueberſ.

zuweichen. Man ſäubert ſie dann durch Bearbeiten ihrer Fleiſch- und Narbenſeite auf dem Schabebaum.

Hierauf wird ein Teig von 38 Pfunden Roggenmehl auf 200 Häute angemacht, welchen man mit Sauerteig gähren läßt; man verdünnt dann dieſen ſauer gewordenen Teig mit der gehörigen Menge Waſſers, in welchem Bade man die Häute 48 Stunden lang läßt. Nachher kommen die Häute in kleinen Kufen in die Schwellbeitze, worin ſie 14 Tage lang bleiben, worauf man ſie wäſſert.

Die Häute werden hierauf in eine mit Weidenrinden-Abkochung (von Salix cinerea und Salix caprea) gefüllte Kufe bei ſo niedriger Temperatur getaucht, daß die thieriſche Faſer nicht zerſtört werde. Man bearbeitet und preßt ſie eine halbe Stunde lang, welche Manipulation während einer Woche täglich zweimal wiederholt wird. Man erneuert dann die Weidenbrühe und läßt die nämlichen Häute eine zweite Woche lang darin. Hierauf hängt man ſie an die Luft zum trocknen, worauf ſie gefärbt und mit Birkenrindentheer zugerichtet werden können, welcher Subſtanz das Juftenleder ſeine beſonderen Eigenſchaften verdankt.

Dieſer Theer wird auf folgende Weiſe erhalten. Die weiße häutige, von allen holzigen Theilen befreite Birkenrinde kommt in einen eiſernen Keſſel, welcher, wenn er ganz voll iſt, mit einem gewölbten eiſernen Deckel verſchloſſen wird, der in der Mitte eine Röhre hat. Ueber dieſem Keſſel ſteht ein zweiter, in welchem dieſe Röhre nicht ganz bis auf den Grund geht. Stehen beide Keſſel auf dieſe Weiſe in Verbindung, ſo kehrt man ſie ſo um, daß der obere die Birkenrinde enthalte. Die andere Hälfte dieſes Apparates iſt in die Erde verſenkt, und die Oberfläche des oberen Keſſels wird mit Lehmkitt überzogen, worauf man ihn mit Holzfeuer umgibt und zum Rothglühen erhitzt, bis die Deſtillation vollendet iſt. Dieſe Operation erfüllt, obwohl ſie dem Anſchein nach plump iſt und viel Holz braucht, dennoch ihren Zweck.

Hat man von den Keſſeln den Kitt und die Deckel abgenommen, ſo findet man in dem oberen ein feines Kohlenpulver und im unteren, der als Vorlage gedient hat, ein empyreumatiſches Oel von ſehr ſtarkem Geruche, welches mit dem Theer

gemengt iſt und auf einer kleinen Menge Holzeſſig ſchwimmt. Dieſes Oel wird nun zum Einſchmieren der Häute angewendet, wobei man dieſe auf der Fleiſchſeite mit den zum Zurichten üblichen Inſtrumenten bearbeitet. Es iſt ſchwierig, das Leder gleichförmig mit dieſem Oel zu tränken, auch gelingt dieß den Ruſſen nicht immer, denn ſie verſenden viel fleckiges Leder. Gegenwärtig bereitet man den Birkentheer auch in Frankreich und anderen Ländern, indem man Birkenrinde in kupfernen Blaſen deſtillirt und das Produkt mittelſt einer in kaltes Waſſer getauchten Röhre verdichtet. Auf dieſe Weiſe gewinnt man ungefähr 60 Procent Theer vom Gewicht der Rinde.

Das Leder wird mit dieſem Theer gleichförmiger getränkt, wenn es noch nicht ganz trocken iſt. Man muß dafür ſorgen, davon nicht zu viel aufzutragen, damit er nicht vom Leder ablaufe und die Narbenſeite beſchmutze.

Ungariſches Leder. Cuirs hongroyés.

4158. Bei Bereitung dieſes weißgahren Leders nimmt man als Gerbemittel ſtatt der Lohe 1) Chloraluminium, welches durch doppelte Zerſetzung von Kochſalz und Alaun entſteht, 2) eine hinreichende Menge Talg, womit das Leder getränkt wird.

Das Chloraluminium ſchützt die thieriſche Subſtanz ohne die Stärke des Gewebes zu verändern; der Talg verhindert das Trocknen des Leders und macht es geſchmeidig und fettig, wodurch es zu Sattler- und Riemerarbeit geeignet wird.

Das ungariſche Leder wird ſehr ſchnell bereitet, indem zwei Monate zu ſeiner Bearbeitung hinreichen. Alle Häute können auf dieſe Weiſe gegerbt werden, aber in Frankreich nimmt man dieſe Arbeit nur mit ſtarken und dicken Häuten vor; die Häute der Limouſiner Ochſen geben ausgezeichnete Produkte dieſer Art.

Die erſten Operationen der ungariſchen Weißgerberei ſind jenen der Lohgerberei analog, nur enthaart man die Häute nicht durchs Einkalken, welches das Leder ſchwächt, ſondern durch ſorgfältiges Abſcheren. Ein Arbeiter kann täglich kaum mehr als 12 bis 15 Häute ſcheren. Sind die Häute gewaſchen, in der Mitte entzweigeſchnitten, geſchoren und 24 Stunden lang

im fließenden Waſſer eingeweicht, ſo kommen ſie in die erſte Brühe, welche für jede 35 bis 40 Kilogrammen ſchwere Haut aus $2\frac{1}{2}$ bis 3 Kilogrammen Alaun und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Kilogr. in Waſſer aufgelösten Kochſalzes beſteht.

Das durch doppelte Zerſetzung ſich bildende Chloralumi- nium ſcheint der Erhaltung des Leders viel günſtiger zu ſeyn als der bloße Alaun; es ertheilt ihm eine große Geſchmeidig- keit, welche zur verſchiedenen Anwendung des ungariſchen Le- ders ſehr geeignet iſt. Das Eintauchen der Häute in dieſe Brühe geſchieht warm in Kufen, welche ſechs halbe Häute faſſen können; zur beſſeren Wirkung der Salzlöſung und um die Häute geſchmeidig zu machen, werden dieſe von einem Arbeiter, der im Trog mehrmals von einem Ende zum andern umhertritt, mit den Füſſen getreten. Hierauf bringt man ſie in einen an- deren Trog, der warmes Waſſer enthält, worin man ſie gleich- falls mit den Füſſen tritt. Man wiederholt die nämliche Operation noch einmal, damit die Häute von der Salzlöſung gut getränkt werden. Man weicht dieſe hierauf acht Tage lang in Alaunwaſſer ein und trocknet ſie zuletzt an der Luft oder in einer Trocknenſtube; bevor ſie aber ihre Feuchtigkeit ganz ver- loren haben, legt man ſie in der Mitte zuſammen, ſtreckt ſie gut, um die Falten herauszubringen und häuft ſie aufeinander. Sind ſie gehörig trocken, ſo reckt oder walkt man ſie, um ſie geſchmeidiger zu machen, worauf ſie durch Ausſetzen an die Sonne gebleicht werden.

Die Häute ſind dann zum Eintalgen geeignet. Man nimmt hierzu Unſchlitt niederer Qualität und wendet es geſchmolzen und ziemlich heiß an, damit es gut in das Leder eindringe. Das Einſchmieren geſchieht in einer ſtark geheitzten Stube, da- mit der Talg ziemlich lange flüſſig bleibe und die von den Sal- zen zurückgehaltene Feuchtigkeit leichter ausgetrieben werde. Jede Hälfte des Leders braucht wenigſtens $1\frac{1}{2}$ Kilogr. Fett, was für ein ganzes Leder 3 Kilogr. macht.

Sind die Häute eingetalgt, ſo wird eine nach der andern von zwei Arbeitern genommen und mit der Fleiſchſeite höchſtens eine Minute lang über einen mit glühenden Kohlen bedeckten Roſt in einiger Entfernung gehalten.

Die über Feuer erwärmten Häute werden nach einander auf einen neben dem Feuer befindlichen Tiſch gelegt, mit Leinwand bedeckt und zuletzt auf dem Aufhängboden einige Zeit lang zum Erſtarren des Fettes an die freie Luft gehängt.

Die ſo eben beſchriebene Fabrikation des ungariſchen Leders iſt im Sommer gewöhnlich in 14 Tagen beendiget; im Winter dauert ſie drei Wochen bis 1 Monat und manchmal länger, wenn das Leder nicht in einer Trocknenſtube mit erhitzter Luft getrocknet wird.

Das ungariſche Leder, welches ganz friſch und ohne Anwendung einer Säure oder eines freien Alkali bearbeitet wird, beſitzt große Zähigkeit, Stärke und Geſchmeidigkeit; es widerſteht beſſer als jedes andere dem Ziehen, weshalb es von Riemer- und Sattlerarbeitern ſehr geſchätzt iſt.

Weiſsgerberei. Mégisserie.

4159. In Paris werden Schaffelle und in Annonay Lamm- und Ziegenfelle für Handſchuhe weißgahr gemacht; auch Häute, welche ihre Haare behalten ſollen, wie Schabracken, Pelzwerke, ꝛc. bearbeitet man auf dieſe Weiſe.

Das Chloraluminium iſt hier, wie bei der ungariſchen Weiſsgerberei die Baſis zur Erhaltung des Leders.

Die erſten Operationen des Weiſsgerbens haben viele Aehnlichkeit mit jenen der Loh- und Saffiangerberei; wir wollen ſie hier kurz betrachten.

Die Felle werden zuerſt gewäſſert, gewaſchen und dann auf der Fleiſchſeite mit einem Brei aus Kalk und Auripigment, welchen man mit einem groben Pinſel aufträgt, angeſtrichen. Nach 24 Stunden fällt das Haar von ſelbſt mit außerordentlicher Leichtigkeit ab, und die Wolle kann benützt werden. Man ſtreicht die Felle auf dem Streichbaum, weicht ſie wieder ein und bearbeitet ſie auf dem Schabebaum, um das überflüſſige Fleiſch wegzunehmen, die zu dicken Theile zu beſchneiden und die von der Schwefelverbindung herrührende grüne Farbe wegzubringen.

Die ſo bearbeiteten Felle, cuirets, werden hierauf in die Schwellbeitze, confit, gelegt, welche nichts anderes als

mit Waſſer angerührte Kleie iſt; 6 Töpfe voll Waſſer und 20 Kilogr. Kleie ſind für 100 Schaaffelle hinreichend. Das Beitzen dauert im Winter wegen der niedrigen Temperatur 3 Wochen, im Sommer aber nur 2 bis 3 Tage lang. Bei der in der Flüſſigkeit eintretenden Gährung entſteht Milchſäure, welche die Felle anſchwillt.

Nach dem Herausnehmen aus der Schwellbeitze werden die Felle in die warme Auflöſung eines Gemenges von Alaun und Kochſalz getaucht. Für hundert Felle bedarf man je nach deren Größe 6 bis 9 Kilogr. Alaun und nur 1½ bis 2 Kilogr. Kochſalz, von welchem letzteren man im Winter ein wenig mehr braucht.

Die für Weißleder beſtimmten Felle bringt man dann in den Gerbebrei, mettre en pâte; man nimmt hierzu für 100 Felle 6 bis 7 Kilogr. Mehl und 50 Eidotter, ſetzt die oben angewandte warme Salzbrühe hinzu und knetet das Ganze mit den Armen bis zur gleichförmigen Honigconſiſtenz. In dieſem Brei bleiben die Felle während einer ganzen Nacht. Am folgenden Tag nimmt man ſie heraus und hängt ſie auf die Stangen einer Trocknenſtube, wo man ſie 8 bis 14 Tage lang, je nach der Jahreszeit, läßt, übrigens betreibt man das Trocknen ſo ſchnell als möglich. Der Brei macht die Felle weiß, weich und verhindert, daß ſie beim Trocknen hart und brüchig werden; er erſetzt alſo das ſonſt zum Zurichten des Leders angewandte Oel oder Fett.

Hierauf werden die Felle geſtollt, d. h. über einem halbrunden Eiſen, der Stolle, palisson, gereckt, ausgedehnt, wobei ihre Länge dieſelbe bleibt, ihre Breite aber um mehr als ein Drittel vermehrt wird. Damit dieſe Arbeit gut gehe, müſſen die Felle feucht ſeyn, weßhalb man ſie einige Augenblicke lang in einen Trog mit Waſſer taucht. Nach dem Recken werden die Felle getrocknet, womit das Weißgerben beendiget iſt. *)

Felle, woran die Wolle bleiben ſoll, werden ungefähr wie

---

*) Erlanger- und Brüßler-Handſchuhleder ſind beſondere Arten weißgahren Leders, die mit einigen wenigen Abänderungen auf die oben beſchriebene Weiſe verfertiget werden. Solches Leder wird zuletzt noch geglättet, wohl auch mit einem Ueberzug von Eiweiß, Stärke und Traganth glaſirt und mitunter gefärbt.

D. Ueberſ.

die vorhergehenden bearbeitet, nur unterläßt man alle Operationen, welche zum Zweck haben, die Felle zu enthaaren, und ſchont das Haar ſo viel als möglich.

Sämiſchgerberei. Chamoiserie.

4160. Die vorgängigen Operationen ſind beim Sämiſchgerben genau dieſelben wie beim Weißgerben, weßhalb wir ſie hier nicht noch einmal beſchreiben wollen; die Sämiſchgerber, welcher gewöhnlich mit dem Weißgerber in einer Perſon vereiniget iſt, bearbeitet auch die nämlichen Häute, nur wählt er davon die ſchönſten und ſtärkſten.

Das Mittel, um die Häute ſämiſchgahr zu machen, iſt aber von den bisher angegebenen weſentlich verſchieden; es beſteht nämlich in der alleinigen Anwendung von Fiſchthran, womit die Häute durch wiederholtes Walken getränkt werden.

Sind die erweichten und hinlänglich geſchmeidig gemachten Häute oder Felle aus der Kleienbeize genommen, ſo werden ſie zum erſtenmal geölt. Zu dieſem Zweck breitet man ſie auf einem Tiſche aus; ein Arbeiter taucht die Finger in den Thran und ſtreicht dieſen in gehöriger Menge auf die Narbenſeite, bis die ganze Oberfläche des Felles befeuchtet iſt. Hierauf werden die Felle zu vieren zuſammengelegt und zu Knäueln gefaltet, die man in die Grube des Walkſtocks wirft. Dieſe Grube liegt ſchief in dem aus dickem Holze beſtehenden Stock; die Stampfe bewegt ſich nicht ſenkrecht, ſondern beſchreibt in ihrem Laufe einen Kreisbogen und fällt unter einem Winkel von ungefähr 45° auf den Walkſtock. Sie wird um eine Axe bewegt, welche nahe an dem die Wirkung der Daumenwelle empfangenden Ende liegt. Der Kopf der Stampfe iſt ſägeartig zugehauen, um auf die Felle eine größere Wirkung zu haben.

Die Häute werden 1½ bis 2 und ſelbſt 3 Stunden lang geſtampft, je nachdem ſie mehr oder weniger gut zubereitet ſind und vom Thran mehr oder minder leicht durchdrungen werden können.

Man ſieht die Felle mehrmals durch und bringt ſie wieder in die Walkmühle, nachdem man ſie, ſo oft dieß nöthig iſt, noch einmal eingeölt hat. Nach jedesmaligem Walken ſchwingt man ſie in der Luft aus und hängt ſie auf, éventer.

Das Walken reicht zum guten Eindringen des Thrans in die Felle noch nicht hin; zu dem Ende muß man ſie in eine Kammer bringen, worin immer eine gehörige Temperatur unterhalten bleibt, um den Thran flüſſiger zu machen, ohne indeſſen die Stärke der Haut zu verändern.

Nach dem Erwärmen, échauffe, kommen die Felle zur Bearbeitung auf den Schabebaum, wo man mittelſt eines Meſſers mit ſtumpfer Schneide (Schabemeſſer) den Reſt der Narbe oder Oberhaut, der bei den vorgängigen Operationen geblieben iſt, wegnimmt.

Endlich muß man die Felle entfetten, d. h. davon den überſchüſſigen Thran wegnehmen, den man ihnen zur Sicherheit, daß auch die innerſten Theile genug davon bekommen, gegeben hat.

Dieſes Entfetten, dégraissage, wird mit einer Aſchen- oder auch Pottaſchenlauge vorgenommen, welche 2 Grade am Beaume'ſchen Aräometer zeigt.

Man läßt dieſe Lauge lauwarm werden, wirft die Felle hinein, rührt ſtark um und läßt das Ganze eine Stunde lang durchweichen, dann nimmt man die Felle heraus und ringt ſie.

Die ſeifige Flüſſigkeit wird Weißbrühe, Gerberfett, dégras, genannt und kann noch zu anderm Gebrauche in der Gerberei dienen.

Da die getrockneten und entfetteten Felle etwas hart und zuſammengeſchrumpft ſind, ſo macht man ſie durchs Reiben über der Stolle wieder geſchmeidig.

Bereitung des Saffians, Maroquin.

4161. Vor dem achtzehnten Jahrhundert kam der Saffian *) ausſchließlich aus der Levante zu uns. Die erſten, über ſeine Fabrikation in Frankreich bekannt gemachten Mittheilungen rühren von Granger, einem Chirurgen beim königlichen Seedienſt her, der, gegen Anfang des achtzehnten Jahrhunderts mit einer wiſſenſchaftlichen Sendung beauftragt, nach ſeiner Zurückkunft nach Frankreich unter anderen Gegenſtänden die vollſtändige

*) Marokkin, maroquin wird der Saffian von Marokko genannt, in welchem Lande dieſe Art Gerberei beſonders betrieben wird. D. Ueberſ.

Beſchreibung der Saffiangerberei, wie er ſie im Orient aus-
üben ſah, bekannt machte. Dieſe Veröffentlichung geſchah im
Jahre 1735.

Die erſte Saffianfabrik wurde in Frankreich gegen die
Mitte des achtzehnten Jahrhunderts errichtet, und es iſt wahr-
ſcheinlich, daß ſie ihre Begründung den von Granger ver-
öffentlichten Mittheilungen verdankte; dieſe Fabrik befand ſich
in der Vorſtadt Saint-Antoine zu Paris. Einige Jahre ſpäter
hat ein Fabrikant, mit Namen Barois, eine zweite ſolche
Fabrik errichtet, deren Andenken ſich durch die Patentbriefe er-
halten hat, die dieſe Fabrik im Jahre 1765 in die Reihe der
königlichen Manufakturen ſtellten. Seit dieſer Zeit hat dieſe
Kunſt in Frankreich an Ausdehnung immer mehr und mehr zu-
genommen, und gegenwärtig zählt man mehrere bedeutende
Fabriken, unter welchen die ſchöne Manufaktur der H. H. Fau-
ler in Choisy le Roy oben anſteht.

Zur Saffianbereitung verwendet man beſonders Ziegenfelle,
welche ein geſchmeidigeres, ſchöneres und dauerhafteres Pro-
dukt geben als Schaffelle; indeſſen werden hierzu oft auch letz-
tere wegen des viel niedrigeren Preiſes genommen. Die ge-
ſuchteſten Ziegenfelle kommen aus der Auvergne, Poitou und
der Dauphiné. Die Schweiz, Savoyen und beſonders Spanien
führen davon eine beträchtliche Menge nach Frankreich.

Die ſpaniſchen Felle ſind wegen ihrer Stärke und guten
Beſchaffenheit geſucht; jene aus den genannten franzöſiſchen
Provinzen werden in Bezug auf Feinheit geſchätzt.

4162. Die erſten Operationen, welche man mit den Fellen
vornimmt, ſind jenen in der Lohgerberei vollführten ſehr ähn-
lich; wir wollen ſie hier kurz betrachten

1°. Die trocknen Felle (denn in dieſem Zuſtande erhält ſie
der Fabrikant beinahe immer) kommen zwei, drei und vier
Tage lang, je nach der äußeren Temperatur, in eine gährungs-
fähige Flüſſigkeit, welche ſchon zu einer früheren Behandlung
gedient hat; dieſe Operation muß man ganz ſorgfältig über-
wachen, um eine Veränderung der Beſchaffenheit und Haltbar-
keit der Produkte zu vermeiden. Sind die Felle gehörig einge-
weicht, was nur die Erfahrung allein beurtheilen kann, ſo
nimmt man ſie aus der Beitze, ſchneidet mit dem runden Meſ-

ſer zuerſt das Fett und Fleiſch weg, welches beim Enthaaren nachtheilig wäre und ſtreicht ſie dann mit dem Streicheiſen, um die Falten wegzubringen. Nach dieſer Operation werden die Felle in reines Waſſer getaucht.

Hierauf kommt das Einkalken, was ebenſo wie in den Lohgerbereien geſchieht, d. h. in zuerſt ſchwacher, dann ſtärkerer Kalkmilch. Das Enthaaren und Bearbeiten auf dem Schabebaum wird auch ungefähr auf dieſelbe Weiſe vorgenommen, nur gebraucht man, da die Gegenwart des Kalkes bei der Bereitung des Saffians noch ſchädlicher als bei jener des gewöhnlichen Leders iſt, alle erdenkliche Vorſicht, um dieſe Baſis, welche der Farbe ſehr merklich ſchaden würde, ganz herauszubringen. Aus dieſem Grunde werden die Felle zwiſchen jedesmaliger Bearbeitung auf dem Schabebaum in einem hölzernen, um ſeine Axe beweglichen, halb mit reinem Waſſer gefüllten Cylinder, deſſen innerer Umfang mit vielen hölzernen abgerundeten Nägeln beſetzt iſt, geſchwemmt. In einigen Fabriken wendet man zur beſſeren Entfernung des Kalkes eine Beitze an, die gegenwärtig mit Kleie und Waſſer angeſetzt wird. Man läßt die Felle eine Nacht und einen Tag lang in dem Kleienbad liegen, welches in Folge von Milchſäurebildung bald ſauer wird.

In der Fabrik der H. H. Fauler gebraucht man zum beſſeren Abſchwemmen der Felle eine ſehr große Trommel, die durch eine Dampfmaſchine, welche die Bewegung auf alle Apparate der Fabrik fortpflanzt, bewegt wird. Dieſe Trommel iſt ganz den in den Bleichereien zum Auswaſchen der Zeuge angewandten Waſchrädern, dashwheels, ähnlich. Das reine Waſſer kommt bei den Zapfen hinein, und das Waſchwaſſer fließt am Umfang der Trommel heraus. In dieſem Apparat bleiben die Felle, bis man ſie für vollkommen ausgewaſchen hält.

Von nun an werden die Felle in zwei ganz verſchiedene Klaſſen getheilt; die ſchönſten, jene, welche die wenigſten Fehler haben, diejenigen endlich, welche das geübte Auge des Arbeiters für tauglich hält, ſich am ſchönſten zu färben, ſind zum Rothfärben beſtimmt; alle übrigen verwendet man für andere Farben und werden auf verſchiedene, weiter unten beſchriebene Weiſe behandelt.

Die Bearbeitung des rothen Saffians unterſcheidet ſich von jener des anders gefärbt werdenden dadurch, daß für erſteren die Felle zuerſt gefärbt und dann gegerbt werden, während beim anderen das Gegentheil ſtatt findet. Zur Erhaltung eines ſchönen dauerhaften Roths iſt das Färben vor dem Gerben durchaus nothwendig.

4163. Rother Saffian. Nachdem man die ganz fehlerfreien Felle ausgeſucht hat, legt man ſie mit der Fleiſchſeite nach Innen zu zweien zuſammen und näht die Ränder ſorgfältig genug zu, um im aufgeblähten Zuſtande die hineingeblaſene Luft zu behalten. So zubereitet kommen ſie zur Fixirung der Farbe in die Beitze, wozu man, wenn man eine ſehr feurige Farbe haben will, Chlorzinn nimmt. Manchmal aber wendet man auch Alaun im Verhältniß von 6 Kilogrammen auf ein Dutzend Felle an. Die mit Waſſer gehörig verdünnte Beitze muß lauwarm ſeyn; die Felle werden einige Augenblicke lang eingetaucht, abtropfen gelaſſen, ausgewunden und auf dem Schabebaum zur Entfernung der Falten und der überſchüſſigen Beitze mit dem Streicheiſen bearbeitet.

Die Felle ſind dann zum Färben hergerichtet.

Früher färbte man mit Kermes und Stangenlack roth; gegenwärtig nimmt man aber ausſchließlich Cochenille, welche, wenn ſie gut angewendet wird und die Felle ſorgfältig ausgeſucht ſind, eine feurige Farbe gibt.

Für ein Dutzend Felle nimmt man 300 bis 400 Grammen zerſtoßener Cochenille, welche man mit Waſſer anrührt, dem man ein wenig Alaun oder gereinigten Weinſtein zuſetzt. Man läßt das Ganze einige Minuten lang in einem kupfernen Keſſel ſieden, ſeiht dann dieſe Abkochung durch feine Leinwand und theilt ſie in zwei gleiche Theile, welche nach einander aufgetragen werden. Man färbt die zuſammengenähten Felle in einer hölzernen Tonne, die man ungefähr eine halbe Stunde lang umrührt, nach welcher Zeit man die Farbbrühe erneuert und die Tonne abermals eine halbe Stunde lang in Bewegung ſetzt. Die gefärbten und abgeſpülten Felle kommen dann zum Gerben.

Das Gerben wird beim Saffianleder auf eine ganz beſondere Weiſe vorgenommen; man trennt einen Theil der Naht

an den Fellen auf, um die zum Gerben nöthige Menge Sumach hineinzubringen, dann bläst man ſie mit Luft auf und näht die Oeffnung wieder ſchnell mit einem Bindfaden zu.

Die auf ſolche Weiſe aufgeblaſenen Felle kommen in eine große mit ſchwacher Sumachbrühe angefüllte Kufe, worin ſie vier Stunden lang von mehreren Arbeitern beſtändig nach allen Richtungen bewegt werden. Nachdem man ſie binnen 24 Stunden zweimal emporgezogen, iſt das Gerben beendiget, wenn der Sumach von guter Qualität iſt. Man trennt hierauf die Naht auf, leert die Felle aus, ſpült ſie mit friſchem Waſſer ab und ſtreicht ſie auf dem Schabebaum, um die geringſten Falten zu entfernen und ſie geſchmeidig zu machen. Das Leder kommt dann in die Trocknenſtube und wird noch ebenſo wie der anders gefärbte Saffian behandelt.

Bisweilen wird die Farbe dadurch erhöht, daß man das halbtrockene Leder mittelſt eines Schwammes mit einer leichten Schichte einer Auflöſung von Carmin in Ammoniak überzieht. In einigen Fabriken befeuchtet man es mit Safranabkochung, um ihm eine Scharlach ähnlichere Farbe zu geben.

4164. Andersfarbiger Saffian. Die hierzu verwendeten Felle werden auf eine von der obigen ganz verſchiedene Weiſe behandelt. Man gerbt ſie nämlich ſogleich nach dem Waſchen in der oben beſprochenen Art Waſchräder.

Das Gerben wird mit Sumach in großen hölzernen Tonnen vorgenommen, deren Axe mit vielen Rührarmen beſetzt iſt. Zuerſt nimmt man Sumach, der bei einer vorhergegangenen Operation ſchon halb erſchöpft wurde, und macht ihn mit Waſſer zu einem dicken Teig an, den man mit den Fellen in der durch eine Dampfmaſchine bewegten Tonne umdreht. Man beendiget das Gerben, indem man die Felle mit neuem Sumach zuſammenbringt und das Ganze von Neuem umrührt. Das Gerben geſchieht durch dieſes Verfahren auſſerordentlich ſchnell und dauert oft nur 24 Stunden lang. Man bearbeitet dann die Felle auf dem Schabebaum, um ſie vom Sumach zu reinigen, und bringt ſie zum Trocknen auf die Aufhängeböden, worauf ſie in das Magazin kommen, aus welchem man ſie nach Bedürfniß nimmt. Dieſes Verfahren iſt viel zweckmäßiger als

jenes, wobei die gegerbten Felle ſogleich verarbeitet werden. Man kann nämlich bei einem großen Vorrath gegerbter Felle die zu einer gewiſſen Bearbeitung oder Farbe taugliecheren aus-ſuchen und die zur nämlichen Bearbeitung beſtimmten ſicherer vereinigen.

Die Saffianfabrikanten gerben nicht alle Felle, die ſie zur Saffianbereitung brauchen; ſie erhalten vielmehr den größten Theil ſchon gegerbt, und namentlich ſtehen die ſo von Marſeille kommenden in verdientem Rufe. In dieſer Stadt gerbt man gleichfalls mittelſt Sumach, nur werden damit die Felle in großen hölzernen Kufen von Menſchenkraft durchgearbeitet, welche Operation wenigſtens zwei bis drei Tage lang dauert.

4165. Zweiter Theil der Bearbeitung. Will man die gegerbten und getrockneten Felle weiter bearbeiten, ſo werden ſie zuerſt gewäſſert und dann kräftig gewalkt. Die hierzu angewandte Walke iſt der in der Sämiſchgerberei gebräuchlichen ganz gleich, nur werden die Felle ſtatt in Oel einfach mit lauwarmem Waſſer von ungefähr 30° Wärme geknetet; würde man dieſe Temperatur überſchreiten, ſo würden die Felle geſchwächt, und bei niedrigerem Grade bekämen ſie nicht die gewünſchte Geſchmeidigkeit. Nach dem Walken werden ſie ſowohl auf der Fleiſch- als auch auf der Narbenſeite zum Herausbringen des Sumachs und zur Zubereitung zum Färben verſchieden bearbeitet. Eine dieſer Bearbeitungen beſteht im Klopfen der Felle auf einem mit hölzernen abgerundeten Nägeln beſetzten Tiſche, welche Operation zum Zweck hat, die kleinen Faſern zu brechen, welche, wenn ſie ſpäter zerreißen würden, das Leder ausdehnen und die Schuhe entformen würden.

Die letzte Bearbeitung endlich beſteht darin, daß man die Felle zu zweien mit der Fleiſchſeite zuſammenlegt und beide Theile mittelſt eines runden ſtumpfen Meſſers ſo viel als möglich aneinanderdrückt. Die Felle, welche eine ſchöne zarte gleichförmige orangegelbe Farbe haben ſollen, ſind dann zum Färben hergerichtet.

Um alle Farben, Schwarz und Blau ausgenommen, aufzutragen, nimmt man z. B. 1 Liter Campechenholzabkochung ſo warm, als es ein Arbeiter mit der Hand ertragen kann, und

gießt ſie in einen rechtwinkligen Trog. Der Arbeiter nimmt das Fell, taucht ſie in die Abkochung und wendet ſie mehrmals um, mit der Vorſicht, die beiden aneinandergedrückten Hälften nicht los zu machen, damit ſich die Fleiſchſeite nicht färbe.

Dieſe Operation erfordert viele Geſchicklichkeit und verlangt geübte Arbeiter; man wiederholt ſie übrigens in neuen Mengen Farbe, bis das Leder gehörig gefärbt iſt.

Das Schwarz wird mit einer Bürſte gegeben; man braucht, um dieſe Farbe zu erhalten, die Narbenſeite des Felles nur mit einer Auflöſung von eſſigſaurem Eiſen, die man gewöhnlich durch Digeſtion von altem Eiſen mit ſauer gewordenem Bier bereitet, zu tränken.

Blau färbt man mit kalter Küpe, zu deren Darſtellung man wie gewöhnlich Indigo, Eiſenvitriol und Kalk nimmt. Auch mit Berlinerblau wird blau gefärbt.

Um Violett und Violettbraun zu erhalten, trägt man auf das Leder zwei Schichten Blau auf und bringt es hierauf in ein Cochenillbad, welche je nach der gewünſchten Nüance mehr oder minder ſtark iſt.

Gelb und alle Abſtufungen deſſelben gibt man mit Berberitzenwurzel-Abkochung. Das damit erhaltene Gelb iſt ſehr lebhaft, leicht zu befeſtigen und ſehr haltbar. Um es zu erhalten, wird die Wurzel ebenſo wie das Campechenholz behandelt, d. h. man verwandelt die Wurzel zuerſt in Späne, die man mit Waſſer kochen läßt.

Es iſt begreiflich, daß man mit den genannten Farben unendliche Abſtufungen hervorbringen kann, und dadurch zeichnen ſich die Pariſer Saffianfabriken aus, welche beliebig und muſterweiſe nach dem empfindlichſten Färbeverfahren alle Nuancen hervorzubringen wiſſen, die man auf Schafwolle, Seide und Baamwolle erhält.

Iſt die Farbe gegeben, ſo kommen die gleichfarbigen Felle auf die Platte einer hydrauliſchen Preſſe, wo man ſie ſtark zuſammenpreßt um das überflüſſige Waſſer mit der überſchüſſigen Farbe auszupreſſen.

Hierauf ſtreicht man vom Leder alle Falten aus und trocknet es zuerſt auf dem Trocknenboden an freier Luft, dann in einer Trocknenſtube mit erhitzter Luft. Man muß aber dafür

ſorgen, das Trocknen nicht bis zur äußerſten Grenze zu treiben, weil das Leder zum guten Gelingen der letzten Bearbeitung ein wenig feucht ſeyn ſoll.

Die letzte Arbeit iſt das Zurichten, wobei das Leder mit einem geraden Meſſer mit aufrechtſtehender Schneide, welches dem in den Lohgerbereien gebräuchlichen Falzeiſen ähnlich iſt, dünner gemacht, hierauf geglättet und gekrispelt wird.

Das für Brieftaſchen, Scheiden, ꝛc. beſtimmte Leder wird zwei- oder dreimal mittelſt Walzen von Bergkryſtall geglättet, welche von einem Arbeiter auf dem Leder hin- und her bewegt und an dieſes durch einen Mechanismus ſtark gedrückt werden. Vor jedesmaligem Walzen befeuchtet man das Leder, welches nachher immer zum Verjagen des überſchüſſigen Waſſers und zur beſſeren Befeſtigung des Glanzes in die Trocknenſtube kommt.

Das für Schuhe, Sattlerarbeit, Buchbinderei, ꝛc. beſtimmte Leder wird nach dem Falzen ebenfalls mit der kryſtallenen Walze geglättet, worauf man es auf der Fleiſchſeite mit dem Krispelholz, deſſen untere Fläche gekrümmt und gekerbt iſt, narbig macht; nach dieſer Operation glättet man es zum zweitenmal und pantoffelt es dann mit dem Pantoffelholz auf der Fleiſchſeite, um die Narben wieder etwas aufzurichten. Um endlich auf dem Leder Narben nach Art kleiner Rauten hervorzubringen, walzt man es nach dem Glätten mit einer Walze von Birnbaumholz, die wie eine Schraube gekerbt iſt; indem man die Walze zweimal über das Leder gehen läßt, formt man auf dieſem vertiefte Linien, die, indem ſie ſich durchſchneiden, Rauten, ꝛc. bilden.

Mit dem Saffian iſt der Hauptſache nach der Corduan gleich, welcher ſich von erſterem nur dadurch unterſcheidet, daß er mit gemeiner Lohe gegerbt wird und gewöhnlich weicher und kleinnarbiger iſt.

XVII. Kapitel.

Bereitung der Ammoniakſalze.

4166. Die Ammoniakſalze ſind für die Induſtrie ſchon ziemlich wichtig, aber es iſt ſehr wahrſcheinlich, daß die Zeit nicht mehr ſehr ferne ſein könne, wo ſie eine bedeutendere Rolle ſpielen werden.

Gegenwärtig gebraucht man ſie, um das Verzinnen von Eiſen, Kupfer, Meſſing und Hausgeräthen zu erleichtern. Auch zur Gewinnung des Platins werden ſie gebraucht. In der Medicin wird eines davon, nämlich der Salmiak als Reizmittel und Auflöſungsmittel angewendet. Das ſchwefelſaure Ammoniak nimmt man zur Bereitung des Ammoniakalauns, welcher mit Vortheil in mehreren Fällen den Kalialaun erſetzt, und für dieſe einzige Anwendung iſt der Verbrauch des ſchwefelſauren Ammoniaks ſchon beträchtlich. Letzteres Salz dient nun auch zur Bereitung des ätzenden-, kohlenſauren-, ꝛc. Ammoniaks.

Einen viel größeren Verbrauch würde die Benützung des ſchwefelſauren Ammoniaks als Dungmittel in der Landwirthſchaft zur Folge haben. Gegenwärtig macht man in mehreren Ländern Verſuche im Großen hierüber, und es iſt beinahe gewiß, daß ſie für die Kultur einiger wichtigen Gewächſe ein ſehr gutes Reſultat geben werden.

Die hauptſächlichſten Ammoniakſalze, welche im Großen bereitet werden, ſind:

1°. Das ſchwefelſaure Ammoniak.

2°. Das ſalzſaure Ammoniak oder der Salmiak.

3°. Das kohlenſaure Ammoniak *).

*) Von der Bereitung dieſes Salzes iſt ſchon im 18. Kapitel des fünften Bandes ausführlich gehandelt worden. D. Ueberſ.

Mit der Bereitung dieſer drei Produkte verbindet der Fabrikant beinahe immer jene des ätzenden Ammoniaks, welches im Handel Salmiakgeiſt oder flüchtiges Alkali genannt wird.

Die Fabrikation aller dieſer Verbindungen ſteht in innigem Zuſammenhange; es gibt ſogar ein Verfahren, mit welchem man beliebig bald ſchwefelſaures Ammoniak, bald Salmiak, bald Salmiakgeiſt erhalten kann.

Die Rohſtoffe, welche mit Vortheil das Ammoniak, die Baſis aller anderen Produkte liefern, ſind alle thieriſchen Urſprungs, nämlich:

1°. Thieriſche Stoffe von den Leichen verſchiedener Thiere;
2°. Kameelharn und Kameelmiſt;
3°. Urin aus den Abtrittgruben;
4°. Die ammoniakaliſchen Flüſſigkeiten von der Leuchtgasfabrikation;
5°. Die Rückſtände von der Reinigung des Gaſes durch Metallauflöſungen.

Alle dieſe genannten Rohſtoffe können mehr oder minder vortheilhaft zur Fabrikation der Ammoniakſalze verwendet werden, die wir nun näher betrachten wollen.

Die verſchiedenen thieriſchen Abfälle entwickeln während ihrer freiwilligen Gährung oder bei ihrer Zerſetzung durch die Hitze eine große Menge freien oder mit Kohlenſäure, Eſſigſäure, Hydrothionſäure verbundenen Ammoniaks, welche Eigenſchaft man zur Fabrikation der Ammoniakſalze benützt hat.

In Allgemeinen aber werden hierzu die Knochen am häufigſten verwendet, welche man, wie wir ſchon geſehen haben, in gußeiſernen Retorten glüht, wobei man als Rückſtand thieriſche Kohle erhält, während die condenſirten Produkte zur Darſtellung obiger Salze dienen. Andere thieriſche Produkte, wie Muskelfleiſch, Haare, wollene Lumpen, Hörner, ꝛc. würden gleichfalls dasſelbe Reſultat geben, indeſſen wendet man ſie nicht mit demſelben Vortheil wie die Knochen an, theils weil man daraus keinen größeren Gewinn ziehen kann, theils auch weil ſie als Rückſtand eine glänzende Kohle geben, welche zur Entfärbung des Zuckers gar nicht tauglich iſt.

Das ſalzſaure Ammoniak findet ſich in mehreren Rückſtänden der Zerſetzung thieriſcher Subſtanzen ganz gebildet; der

Kameelmiſt und Kameelharn beſonders enthalten oder erzeugen davon eine ziemlich große Menge. Früher gewann man den Salmiak in Aegypten aus dem Ruß, der ſich in den Kaminen, wo man Kameelmiſt verbrannt hatte, anſammelte und lieferte ihn beinahe ausſchließlich für den europäiſchen Handel.

Gegenwärtig beſteht dieſer Handel nicht mehr, und wenn die Aegypter noch, wie weiter unten erwähnt werden wird, Salmiak bereiten, ſo verbrauchen ſie ihn ſelbſt oder ſenden ihn wenigſtens nicht mehr nach Europa.

Der Urin aus den Abtrittgruben enthält als Produkt der freiwilligen Zerſetzung des Harnſtoffs viel kohlenſaures Ammoniak.

Dieſer Rohſtoff, welcher jetzt am allgemeinſten angewendet wird, dient beinahe ausſchließlich zur Erzeugung des ſchwefelſauren Ammoniaks, zur Fabrikation des Alauns und des flüchtigen Alkali.

Der Urin gibt zwar wenig Ammoniak, da er aber wenig Werth hat und ſich durch ein ſehr einfaches Verfahren leicht behandeln läßt, ſo kann man daraus die Ammoniakſalze zu ziemlich niedrigem Preiſe darſtellen.

Man weiß, daß man in allen Fabriken, welche Leuchtgas mittelſt Steinkohle bereiten, als Deſtillationsprodukte zuerſt das Leuchtgas, dann eine Flüſſigkeit, welche kohlenſaures und hydrothionſaures Ammoniak nebſt anderen Produkten von geringer Wichtigkeit enthält, endlich Theer und einige andere Subſtanzen, die man leicht durch bloßes Abgießen trennt, erhält.

Dieſe wäſſerige Flüſſigkeit, welche einen ſtarken urinöſen Geruch und Geſchmack und eine gelbliche Farbe beſitzt, dient zur Bereitung verſchiedener Ammoniakſalze und ſelbſt direct zu jener drs ätzenden Ammoniaks.

Das ammoniakaliſche Waſſer iſt von ſehr verſchiedener Stärke je nach der Beſchaffenheit der deſtillirten Kohle, der Menge des in dieſer enthaltenen Waſſers und dem Condenſationsſyſtem, welches die Gasfabrikanten anwenden, ꝛc.

Im allgemeinen zeigen ſie am Beaume'ſchen Aräometer ſelten unter 1°, ſehr häufig zwiſchen 2 und 3 und nie über 5 oder höchſtens 6°.

Der vom Aräometer angegebene Grad kann den Gehalt dieſes Waſſers nicht genau anzeigen, weil es nämlich immer mehr oder weniger freies Ammoiak, kohlenſaures und hydrothionſaures Ammoniak, ꝛc. enthält. Letztere erhöhen nämlich den aräometriſchen Grad, weil ihre Dichtheit größer als jene des Waſſers iſt, während hingegen das freie Alkali ihn zu erniedrigen ſtrebt.

Streng genommen könnte es alſo ſehr leicht ſeyn, daß die ammoniakaliſche Flüſſigkeit einen ſchwachen Grad hätte, während ſie doch ſehr reich wäre; indeſſen müſſen wir geſtehen, daß letzterer Fall ſelten vorkommt; im allgemeinen iſt das Waſſer deſto reicher, je höher ſein aräometriſcher Grad iſt, beſonders wenn es einige Tage alt geworden und durchs Erwärmen oder Schütteln der größte Theil des freien Ammoniaks verjagt worden iſt.

Seit einiger Zeit hat ein ſowohl von Houzeau-Muiron als auch vom Profeſſor der Chemie, Hrn. Mallet vorgeſchlagenes und in einigen Fabriken bereits eingeführtes Verfahren zur Reinigung des Gaſes einen neuen Weg zur Fabrikation der Ammoniakſalze eröffnet.

Bei dieſem Verfahren wird man ohne Zweifel dieſe Salze zu ſo billigem Preiſe liefern können, daß man ſie mit vielem Vortheil in der Landwirthſchaft anwenden kann.

Das Mallet'ſche Verfahren beſteht darin, daß man das Gas durch wohlfeile Metalllöſungen gehen läßt, welche mit den im Gas befindlichen Ammoniakſalzen eine doppelte Zerſetzung hervorbringen. Er wendet z. B. Manganchlorür oder ſchwefelſaures Eiſen an; im erſten Fall bildet ſich ein hauptſächlich aus kohlenſaurem Manganoxydul und Schwefelmangan beſtehender und im zweiten Fall ein aus kohlenſaurem Eiſenoxydul und Schwefeleiſen gebildeter Niederſchlag. Die Flüſſigkeit enthält ſalzſaures oder ſchwefelſaures Ammoniak aufgelöst, zu deren Gewinnung ſie bloß abgedampft zu werden braucht. Später werden wir auf dieſe Operation zurückkommen.

4167. Schwefelſaures Ammoniak. Das ſchwefelſaure Ammoniak wird jetzt für die Alaunfabrikanten in großer Menge bereitet.

Zu dieſer Bereitung hat man mehrere Methoden und ver-

ſchiedene Apparate je nach der Verwendung dieſes oder jenes Rohſtoffes angewendet.

Handelt es ſich um die Calcination der Knochen oder anderer Thierſtoffe, ſo bedient man ſich des ſchon bei der Fabrikation der thieriſchen Kohle beſchriebenen Apparates. Die verdichtete Flüſſigkeit beſteht hauptſächlich aus thieriſchem Oel und aus einer wäſſerigen Auflöſung von kohlenſaurem Ammoniak; das leichtere Oel, welches obenauf ſchwimmt, wird mit einem Heber abgenommen; die zurückbleibende wäſſerige Flüſſigkeit dient zur Bereitung des ſchwefelſauren Ammoniaks.

Man läßt zu dieſem Zwecke die ammoniakaliſche Flüſſigkeit drei- bis viermal über eine Schichte von natürlichem gebrannten Gyps gehen. Um ein gutes Reſultat zu erhalten, iſt es nothwendig, folgende Cautelen zu beobachten:

Das Filtrum beſteht aus einem hölzernen rechtwinkligen Kaſten von ungefähr 2 bis 3 Metern Länge auf eine Höhe der Wände von 33 Centimetern, deſſen Boden geneigt und deſſen oberer Theil offen iſt. Einige Centimeter vom Boden entfernt kommt ein Gitter aus hölzernen, einander genäherten Stäben hinein, worüber man feuchte Leinwand ſchlägt, welche man mit einer regelmäßigen, 1 Decimeter dicken Schichte von gepulvertem Gyps bedeckt.

Iſt der Apparat auf dieſe Weiſe hergerichtet, ſo läßt man einen dünnen Strahl des ammoniakaliſchen Waſſers auf Leinwand fließen, welche 50 Quadratcentimeter hat und in der Mitte des Filtrums ausgebreitet iſt, damit die Gypsſchichte nicht zerſtört werde; auch muß man ſorgfältig falſche Wege zu vermeiden ſuchen, die ſich in einigen Theilen der Oberfläche des Filtrums bilden könnten. Das ammoniakaliſche Waſſer dringt langſam durch die Gypsſchichte, wobei einerſeits ſchwefelſaures Ammoniak und anderſeits kohlenſaurer Kalk entſteht.

Dieſe Filtration wird dreimal wiederholt, um eine vollſtändigere Zerſetzung zu bewirken, und zwar muß man methodiſch arbeiten, d. h. das Waſſer zuerſt durch ſchon zweimal-, dann durch einmal benützten und endlich durch neuen Gyps gehen laſſen. Die Zerſetzung des ammoniakaliſchen Waſſers geſchieht indeſſen nie vollſtändig, weßhalb man gezwungen iſt, die Sättigung mit etwas Schwefelſäure zu vollenden.

Dieſes Verfahren iſt in Beziehung auf die Säure ſehr öko-nomiſch, da der größte Theil der Sättigung mit Gyps geſchieht, deſſen Preis niedriger als jener der Schwefelſäure iſt; anderſeits aber bietet es, wie wir fürchten, Nachtheile dar, welche die Anwendung des Gypſes beſchränken und die Wohlfeilheit dieſer Sättigungsmethode zum großen Theil aufwiegen müſſen. Die Fabrikation des ſchwefelſauren Ammoniaks iſt nämlich an jene der thieriſchen Kohle gebunden, und die Ammoniakerzeugung iſt nur dann wohlfeil, wenn die Knochenkohle gut bezahlt wird, allein das nach dieſem Verfahren bereitete Beinſchwarz iſt nicht ſo geſchätzt, wie das in den Calcinirtöpfen erhaltene.

Die während der Fabrikation entweichenden flüchtigen Produkte haben einen außerordentlich ſtinkenden Geruch, weßhalb man, um nicht die ganze Nachbarſchaft zu beläſtigen, gezwungen iſt, ein koſtſpieliges und wirkſames Condenſationsverfahren anzuwenden.

Das erhaltene Salz iſt beinahe immer mit thieriſchen Stoffen verunreiniget, und man könnte es deßhalb nicht unmittelbar zur Alaunfabrikation anwenden; im allgemeinen dient es kaum zu etwas anderem als zur Bereitung des ſalzſauren Ammoniaks oder Salmiaks und zu jener des Salmiakgeiſtes.

Endlich iſt es ungeachtet aller Vorſicht unmöglich, nicht einen Theil der ammoniakaliſchen Produkte bei ihrem langſamen Durchgang durch die Gypsſchichte zu verlieren, denn es verflüchtiget ſich davon immer eine beträchtliche Menge.

Wie dem auch ſey, die bei dieſer Arbeit erhaltene verdünnte Auflöſung des ſchwefelſauren Ammoniaks muß in bleiernen Keſſeln bis zum Kryſtalliſationspunkt eingedampft werden. Das herauskryſtalliſirte ſchwefelſaure Salz, welches mit thieriſchen Stoffen verunreiniget iſt, wird zur Salmiakbereitung benützt.

Man hat verſucht, das bei der Leuchtgasbereitung erhaltene ammoniakaliſche Waſſer ebenfalls durch Filtriren über ſchwefelſauren Kalk in eine Auflöſung von ſchwefelſaurem Ammoniak zu verwandeln, allein man hat auf dieſes Verfahren bald verzichtet. Da nämlich das in dieſem Waſſer enthaltene hydrothionſaure Ammoniak vom Gyps nicht ganz zerſetzt wird, ſo ging es als reiner Verluſt durch das Filtrum und beim Verdampfen zum großen Theil verloren. Ein Verfahren, welches

man vorzog und vielleicht noch im Gebrauche iſt, beſteht in der bloßen Sättigung des Waſſers mit Schwefelſäure und im Eindampfen in bleiernen Keſſeln. Dieſes Verfahren gibt ein ſehr ſchönes Salz, welches direkt zur Alaunfabrikation gebraucht werden kann; allein in anderer Beziehung ſollte es ungeachtet ſeiner außerordentlichen Einfachheit und des geringen hierzu erforderlichen Materials ganz aufgegeben werden, wenigſtens, wenn man die Concurrenz mit anderen Verfahrungsarten aushalten will.

Es hat nämlich den großen Nachtheil, daß es zum Eindampfen der geſättigten Flüſſigkeit viel Brennmaterial erfordert; wirklich gibt ein Hektoliter der ammoniakaliſchen Flüſſigkeit nur 5 bis 7 Kilogrammen ſchwefelſaures Ammoniak, weßhalb man alſo nahe an 90 Proc. Waſſer verdampfen laſſen muß, um das kryſtalliſirte Salz zu erhalten.

Derſelbe Nachtheil würde ſich, und zwar noch auffallender zeigen, wenn man das ſchwefelſaure Salz durch Behandlung des gefaulten Urins mit Schwefelſäure erhalten wollte, indem dieſer Rohſtoff höchſtens nur 2 bis 3 Kilogrammen ſchwefelſaures Ammoniak gibt. Außerdem hat dieſes Verfahren das Unangenehme, weit einen unerträglichen ſtinkenden Geruch zu verbreiten.

Dennoch wird das ſchwefelſaure Ammoniak, welches man gegenwärtig in Paris fabricirt, größtentheils zu Montfaucon mit Urin aus den Abtrittgruben dargeſtellt. Das hierzu angewandte Verfahren iſt von Chevallier für eine andere Fabrikation angegeben worden.

Der theilweiſe gefaulte Harn kommt in einen großen cylindriſchen, mit Dampf geheitzten Keſſel von Eiſenblech, in welchen man auch vollkommen gelöſchten fetten Kalk von guter Qualität bringt; dieſe alkaliſche Erde ſetzt mit Hülfe der Wärme und des Umrührens das Ammoniak in Freiheit, welches als Gas unmittelbar in Schwefelſäure von 52° aufgeſammelt wird. Die gebildete Auflöſung des ſchwefelſauren Ammoniaks wird in bleiernen Keſſeln bis zum Kryſtalliſationspunkt, d. h. bis auf ungefähr 34° nach dem Beaume'ſchen Aräometer eingedampft. Das nach dieſem Verfahren erhaltene Salz iſt von ziemlich

guter Qualität, indeſſen wäre es möglich, es noch wohlfeiler darzuſtellen.

Das ammoniakaliſche Waſſer von der Leuchtgasbereitung kann mit demſelben Vortheil wie der Urin nach dem ſo eben angegebenen Verfahren behandelt werden.

Man hat zur Bereitung des ſchwefelſauren Ammoniaks die Schwefelſäure durch wohlfeilere Salze zu erſetzen geſucht; wir glauben aber, daß die in dieſer Beziehung gemachten Verſuche keinen großen Erfolg gehabt haben, weil zur gänzlichen Präcipitation der metalliſchen Baſis, welche in dieſem Falle mit der Schwefelſäure vereiniget iſt, das ammoniakaliſche Waſſer eine hinreichende Menge Schwefelwaſſerſtoff als Sulfhydrat enthalten muß; außerdem entſtehen Doppelſalze, welche in Auflöſung bleiben und das ſchwefelſaure Ammoniak ſehr verunreinigen; ferners muß man mehrere Vorſichtsmaßregeln nehmen, welche die Fabrikation auſſerordentlich verwickelt machen. Das wohlfeilſte ſchwefelſaure Salz wäre offenbar der Eiſenvitriol.

4168. Salzſaures Ammoniak. Der Salmiak kam früher aus Aegypten zu uns, wo man ihn aus dem Kameelmiſt darſtellt.

Dieſer Miſt wird an der Sonne getrocknet und hierauf in Kaminen verbrannt, wo man den Ruß aufſammelt. Beim Erhitzen dieſes Rußes in gläſernen Ballons verflüchtiget ſich daraus der Salmiak und legt ſich am oberen Theil der Gefäße an.

Das nach dieſem Verfahren gewonnene Salz iſt trübe, ſchwammig und graulich und kommt viel theurer als jenes, welches gegenwärtig in Europa nach einem ganz verſchiedenen Verfahren aus den bereits erwähnten Rohſtoffen bereitet wird.

Beaumé war der erſte, welcher dieſes Salz zu fabriciren verſucht hat; *) er ſammelte das Deſtillationsprodukt von den thieriſchen Stoffen in Chlormagneſium, welches als Mutterlauge bei der Kochſalzbereitung erhalten wird, auf, und bildete ſo kohlenſaure Magneſia und ſalzſaures Ammoniak, welches ein-

*) In Deutſchland iſt die erſte Salmiakfabrik im Jahre 1759 von den Gebrüdern Gravenhorſt zu Braunſchweig errichtet worden. Es kommt jetzt noch kryſtalliſirter Salmiak in Zuckerhutform unter dem Namen Braunſchweiger Salmiak im Handel vor. D. Ueberſ.

gedampft, kryſtalliſirt und ſublimirt denſelben Zweck erfüllte wie der ägyptiſche Salmiak.

Später kamen Leblanc und Dizé auf den Gedanken, die Baſis und Säure im reinen und gasartigen Zuſtand in eine Bleikammer treten zu laſſen, wo die Verbindung vor ſich ging. Das am Boden und an den Wänden der Kammer angeſetzte Salz wurde dann noch einmal ſublimirt. Wir glauben, daß dieſes Verfahren unter einigen Umſtänden Vortheile darbiete; man wäre damit im Stande, ein möglichſt reines und beſonders eiſenfreies Salz zu erhalten; eine Verunreinigung mit Eiſen iſt nämlich dem Verkauf des Salzes ſehr nachtheilig.

Dieſe damals unvollkommenen Methoden wurden bald durch die noch ſehr gebräuchliche von Payen und Pluvinet verdrängt.

Letzteres Verfahren beſteht in der vorgängigen Bereitung von ſchwefelſaurem Ammoniak aus dem Deſtillationsprodukt thieriſcher Stoffe und in der nachherigen Umwandlung dieſes ſchwefelſauren Salzes in ſalzſaures.

Man läßt die Auflöſung des ſchwefelſauren Ammoniaks mit Kochſalz kochen und dampft bis auf 19 bis 20° Beaumé ab; für jedes Aequivalent ſchwefelſauren Ammoniaks kommt ein Aequivalent Kochſalz zur Auflöſung. Es findet hierbei eine doppelte Zerſetzung ſtatt, indem ſich ſalzſaures Ammoniak und waſſerfreies ſchwefelſaures Natron bildet, welches letztere in dem Maße als die Flüſſigkeit durch gehöriges Verdampfen concentrirt wird, herauskryſtalliſirt. Man nimmt den kryſtalliſirten Theil des ſchwefelſauren Natrons immer ſogleich heraus, um das Anlegen deſſelben zu verhindern, weil dadurch der Keſſel ſchmelzen könnte.

Dieſes Fabrikationsverfahren erſcheint beim erſten Anblick einfach und wenig koſtſpielig, da nichts verloren geht und die Schwefelſäure zur Bildung des ſchwefelſauren Natrons dient; allein das erhaltene Glauberſalz iſt ziemlich unrein, wodurch es einen Theil ſeines Werthes verliert.

Indeſſen liefert dieſes Verfahren, ſo wie es iſt, ein gutes Reſultat, und iſt beſonders vortheilhaft zur Bereitung eines ganz eiſenfreien Salmiaks, der durch ein anderes Verfahren

nicht leicht erhalten werden kann, beſonders wenn man aus gußeiſernen Cylindern deſtillirte Salzſäure nimmt.

Wir haben weiter oben geſagt, daß das bei der Gasbereitung erhaltene ammoniakaliſche Waſſer nicht mit Gyps behandelt werden könne, weil es eine große Menge Schwefelwaſſerſtoffammoniaks enthält. Es wird, wenn man es in Salmiak verwandeln will, bisweilen mit Salzſäure geſättiget und bis zum Kryſtalliſationspunkt in bleiernen Keſſeln eingedampft. Es iſt aber beſſer, daſſelbe in einer Blaſe von Eiſenblech mit Kalk zu deſtilliren und die Dämpfe in Salzſäure aufzufangen; die Auslage für Brennmaterial iſt viel geringer, und man bekommt ſogleich eine Auflöſung von 15 bis 18° Beaumé, welche man nur noch ein wenig zu verdampfen braucht, um ſie auf den Kryſtalliſationspunkt zu bringen.

Der Salmiak, den man durch Kryſtalliſation aus der nach dieſem Verfahren bereiteten Flüſſigkeit erhält, iſt ſehr ſchön und weiß; unglücklicher Weiſe nimmt er, wenn man ihm die für den Handel übliche Form gibt, eine Roſtfarbe an, die von einer geringen, in der käuflichen Salzſäure immer vorhandenen Menge Eiſen herrührt.

Man hat ſich zur Sättigung des entweder bei der Deſtillation der Steinkohlen oder bei jener thieriſcher Stoffe in verſchloſſenen Gefäßen erhaltenen ammoniakaliſchen Waſſers auch des Rückſtandes bedient, der bei der Leimfabrikation durch Einweichen der Knochen in Salzſäure erhalten wird; allein der ſich bildende reichliche Niederſchlag von kohlenſaurem und phosphorſaurem Kalk, ſo wie die Gegenwart von in der Säure aufgelöster Gallerte, welche die Kryſtalliſationen erſchwert, nehmen dieſem Verfahren einige ſeiner Vortheile. Daſſelbe iſt bei der Anwendung von Manganchlorür zu gleichem Zwecke der Fall; es bilden ſich ſehr ſchwer zerſetzbare Doppelſalze, und außerdem iſt zur doppelten Zerſetzung in dieſem Falle durchaus nothwendig, daß das Waſſer Schwefelwaſſerſtoffammoniak enthalte. Der jetzt zur Fabrikation des ſchwefelſauren Ammoniaks gebräuchliche Urin iſt auch zur Salmiakfabrikation verwendet worden, und könnte noch dazu dienen; man braucht ihn nur nach einer der angegebenen Methoden zu behandeln, oder noch

beſſer das ſchwefelſaure Salz mittelſt Kochſalz in ſalzſaures zu verwandeln.

Welches Verfahren man auch zur Bereitung des ſalzſauren Ammoniaks anwenden möge, ſo erhält dieſes noch eine letzte Zubereitung, um mit einem Reinheitszeichen dem Handel übergeben werden zu können. Es wäre nämlich leicht, den Salmiak als kryſtalliniſches Pulver mit vielen anderen minder theueren Stoffen zu verfälſchen, und außerdem würde bei ſolcher Form die Feuchtigkeit leicht in die Zwiſchenräume der Kryſtällchen dringen und das Salz zum Verzinnen, ꝛc. minder geeignet machen.

Die Operation, wodurch dem Salmiak eine den Intereſſen der Käufer zweckmäßigere Form gegeben wird, beſteht in einer wirklichen Sublimation.

Wir haben auf Tafel 131, 132 und 133 alle Einzelnheiten der Conſtruction der Apparate zum Eindampfen und zur Sublimation des Salmiaks mitgetheilt; hier wollen wir nur Einiges, was auf die Manipulation Bezug hat, ſagen.

Es iſt durchaus nothwendig, das Salz zuvor ſo vollkommen als möglich zu trocknen, worauf es in irdene Töpfe kommt. *) Dieſe Töpfe, wovon jeder 20 Kilogr. rohes Salz faßt, werden zu 12, 18 oder 24 in einen Galeerenofen geſtellt. Man erwärmt ſie zuerſt mit vieler Vorſicht, dann aber erhöht man die Temperatur gradweiſe bis zur dunklen Rothglühhitze; zugleich muß man den Hals der Töpfe von Zeit zu Zeit mit einem dem Windelbohrer ähnlichen Inſtrument ausräumen, deſſen Bohreiſen in Oel getaucht worden iſt; dieſes Oel fällt zum Theil in den Topf, verwandelt ſich in Ruß und ertheilt dem Salmiakbrode eine braune Farbe, welche im Handel beliebt iſt. Dieſer Vorzug der braunen Brode rührt daher, weil der ägyptiſche Salmiak dieſelbe braune Farbe beſaß; er beruht alſo auf einem Vorurtheil, da das Salz deſto unreiner iſt, je bräuner es gefärbt iſt. Nach 2 bis 3tägiger Sublimation iſt die Operation beendiget, d. h. der größte Theil des Salzes hat ſich

*) Auch in gläſernen, faſt eiförmig geſtalteten Ballons, oder in aus zwei Hälften beſtehenden eiſernen Geräthen und ſelbſt in aus Granit gefertigten Geſchirren geſchieht bei uns die Sublimation des Salmiaks. D. Ueberſ.

am Halſe des irdenen Gefäßes angeſetzt; der am Boden des Apparates bleibende Rückſtand enthält noch Salmiak mit fixen Stoffen gemengt; man pulvert ihn und vermengt ihn mit einer neuen Menge zu ſublimirenden Salzes.

Iſt der Ofen hinlänglich abgekühlt, ſo nimmt man die Töpfe heraus, zerſchlägt ſie vorſichtig und macht davon die ſublimirten Salmiakbrode los, welche dann dem Handel übergeben werden können.

Die Sublimation des Salmiaks erhöht nothwendig ſeinen Preis um vieles; man nimmt allgemein an, daß dadurch ſein Preis verdoppelt werde, was in Betracht des erlangten Reſultates bedeutend iſt. Daher ſollte man bei allen Gewerben, bei welchen der Gebrauch des ſublimirten Salmiaks nicht durchaus nothwendig iſt, dieſes Salz im rohen Zuſtande anwenden.

4169. Bei der Anwendung des Manganchlorürs zum Reinigen des Leuchtgaſes erhält man als Rückſtand ſalzſaures Ammoniak, kohlenſaures Manganoxydul, Schwefelmangan, ꝛc. Der Salmiak bleibt in Auflöſung, welche man ruhig ſtehen läßt, worauf die vollkommen klare Flüſſigkeit, in welcher durch Schwefelwaſſerſtoffammoniak kein Niederſchlag mehr entſtehen darf, abgelaſſen wird. Dieſe Flüſſigkeit wird bis auf 22 oder 24° Beaumé in bleiernen Keſſeln eingedampft, aus welchen ſie mittelſt eines Hebers in gleichfalls mit Blei ausgefütterte flache Kryſtalliſirgefäße kommt. Der Salmiak kryſtalliſirt und kann dann zu verſchiedenen techniſchen Zwecken gebraucht werden.

Die Anwendung des Eiſenvitriols bietet noch mehr Vortheile als jene des Manganchlorürs dar. Das Schwefeleiſen und kohlenſaure Eiſenoxydul ſetzen ſich ſchwieriger ab und verſtopfen die verſchiedenen Theile des Reinigungsapparates weniger. Uebrigens wird die klare Löſung des ſchwefelſauren Ammoniaks in bleiernen Keſſeln bis auf 30° eingedampft und dann gleichfalls in die Kryſtalliſirgefäße abgelaſſen. Das durch dieſes Verfahren erhaltene ſchwefelſaure Ammoniak iſt zur Allaunfabrikation ganz geeignet. Außerdem würde ſeine direkte Anwendung in der Landwirthſchaft ſehr nützlich ſeyn.

4170. Aetzammoniak. Salmiakgeiſt. Die Bereitung des Aetzammoniaks mittelſt des ſchwefelſauren Ammoniaks iſt

außerordentlich einfach; man bringt das ſchwefelſaure Salz mit Kalk zuſammen, wodurch ſchwefelſaurer Kalk entſteht und das Ammoniak entweicht. Die Entwicklung wird in gußeiſernen oder eiſenblechernen Gefäßen vorgenommen, und das gaſige Produkt in einem aus bleiernen, 50 bis 100 Maß haltigen Flaſchen zuſammengeſetzten Woulf'ſchen Apparat aufgeſammelt; zeigt die Auflöſung des Ammoniaks den käuflichen Grad, nämlich 22 bis 23°, ſo läßt man ſie zur Verſendung in ſteinzeugene Flaſchen ab. Man muß beim Umfüllen in dieſe Flaſchen etwas vorſichtig ſeyn, und die Oeffnung derſelben mit einem mit Pergament umgebenen Korkſtöpſel verſchließen, auf welchen eine Lehmkappe kommt, welche letztere ebenfalls mit Pergament zugebunden wird, damit der Lehm feucht bleibe und nicht ſpringe.

Das aus ſchwefelſaurem Ammoniak bereitete Aetzammoniak muß alle vorgängigen Koſten der Fabrikation des ſchwefelſauren Salzes tragen; man hat es daher direkt durch Deſtillation des bei der Leuchtgasbereitung erhaltenen ammoniakaliſchen Waſſers über Kalk zu erzeugen geſucht.

Mallet gebraucht zu dieſem Zweck einen Apparat, in welchem man beliebig ätzendes-, ſchwefelſaures- oder ſalzſaures Ammoniak erzeugen kann. Derſelbe beſteht:

1°. Aus einem Keſſel von Eiſenblech mit inwendig gewölbtem Boden, der unmittelbar mit Steinkohlenfeuer erhitzt wird;

2°. Aus einem zweiten Keſſel, der höher als der erſte ſteht und deſſen Inhalt beliebig in dieſen abgelaſſen werden kann. Dieſe beiden Keſſel ſind ganz gleich, und jeder iſt mit einem den gewölbten Boden nahe berührenden Rührer verſehen;

3°. Aus einem großen Faſſe von Eiſenblech mit bleiernem Verdichtungsrohr;

4°. Aus einem zwiſchen dem zweiten Keſſel und dem Verdichtungsrohr befindlichen Waſchgefäße;

5°. Aus einem Gefäße zum Reinigen des Ammoniaks mittelſt Kalk, wovon wir weiter unten ſprechen werden;

6°. Aus einem Kühlgefäße;

7°. Aus einem Woulf'ſchen Apparat, worin ſich das Ammoniakgas in Waſſer löſt;

8°. Aus einem bleiernen Gefäße, worin man durch Hineinleiten des Ammoniaks in Schwefelſäure oder Salzſäure direkt ſchwefelſaures oder ſalzſaures Ammoniak erzeugen kann;

9°. Endlich aus einem geeichten Gefäße, welches dem Apparat die ammoniakaliſche Flüſſigkeit liefert, und folglich höher ſteht als dieſer. Dieſes Gefäß wird mittelſt einer gewöhnlichen Pumpe geſpeiſt, welche das ammoniakhaltige Waſſer aus einer Ciſterne ſchöpft.

Der Gang dieſes Apparats iſt leicht zu begreifen. Wir wollen zuerſt den Weg angeben, den das ammoniakaliſche Waſſer, welches erſchöpft werden ſoll, zu machen hat. Daſſelbe begibt ſich direkt aus dem geeichten Gefäße in das Kühlfaß von Eiſenblech mit dem Verdichtungsrohr; und zwar muß man dafür ſorgen, daß es bis auf den Boden dieſes Faſſes laufe. Nachdem es in entgegengeſetzter Richtung zu jener der im Verdichtungsrohr befindlichen Dämpfe gegangen, tritt es am oberen Theil des Faſſes aus und begibt ſich in den höheren großen Keſſel von Eiſenblech und aus dieſem in den folgenden Keſſel, wo es bleibt, bis es erſchöpft iſt, worauf man es abläßt und aus der Fabrik hinausleitet.

Jede Operation dauert vier Stunden lang. Man muß jedesmal zum ammoniakaliſchen Waſſer eine hinreichende Menge Kalk fügen, um das Ammoniak ätzend zu machen, welche Vorſicht aber nur dann durchaus nothwendig iſt, wenn man direkt Salmiakgeiſt fabriciren will.

Die Ammoniakdämpfe machen nun folgenden Weg. Die im erſten Keſſel ſich entwickelnden Dämpfe begeben ſich durch eine bleierne Röhre auf den Boden des höheren Keſſels, und dienen zur Erhöhung der Temperatur der darin befindlichen Flüſſigkeit, welche bei der folgenden Operation in den erſten Keſſel kommen ſoll. Die in dieſem zweiten Keſſel erzeugten Dämpfe treten in ein Waſchgefäß von Eiſenblech, welches mit einem Rührer verſehen iſt und Kalkmilch enthält, die bei jeder Operation erneuert wird.

Beim Austritt aus dem Waſchgefäße gelangen die Dämpfe in das Reinigungsgefäß, welches auf übereinander liegenden Sieben ausgebreitete Kalkſchichten enthält; endlich begibt

ſich das gehörig vom Waſſer befreite und gereinigte Aetzammoniak in das Verdichtungsrohr, erwärmt hier das dieſes Rohr umgebende Waſſer, gelangt hierauf in das Kühlgefäß und von da in den Woulf'ſchen Apparat, wo es ſich vollſtändig auflöst.

Dieſer Apparat, welcher eine Nachahmung der zur Deſtillation weingeiſtiger Flüſſigkeiten angewandten Apparate iſt, erfordert eine außerordentlich geringe Menge Brennmaterials.

XVIII. Kapitel.

Verbindungen des Cyans und damit iſomerer Stoffe.

4171. Im erſten Bande dieſes Werkes haben wir ſchon von der Verbindung des Stickſtoffs mit Kohlenſtoff gehandelt, welcher Gay-Luſſac den Namen Cyanogen gegeben hat. Die Rolle eines Radikals, welche dieſe Verbindung ſpielt, rechtfertiget dieſe Benennung. Alle Chemiker haben die von Gay-Luſſac hierüber ausgeſprochenen Anſichten angenommen, welche auf die gründliche Unterſuchung der chemiſchen Eigenſchaften des Cyanogens geſtützt ſind. Man iſt darin einſtimmig, dieſe Entdeckung als eine der ſchönſten und fruchtbarſten der neuern Chemie zu betrachten.

In dieſem Kapitel wollen wir eine ziemlich große Zahl von Verbindungen abhandeln, deren Geſchichte innig mit jener des Cyanogens zuſammenhängt. Die Conſtitution dieſes Körpers ſcheint uns fähig zu ſeyn, auf eine einfache und rationelle Weiſe betrachtet werden zu können, wenn man die Exiſtenz zweier mit dem Cyanogen iſomerer Radikale annimmt, in welchen aber die Moleküle mehr verdichtet ſind. Dieſe hypothetiſchen Radikale wären das Fulminogen und Pruſſianogen. Im Fulminogen wäre die Verdichtung ſeiner Elemente die doppelte von jener im Cyanogen; im Pruſſianogen hätte man eine dreifache Verdichtung. Auf dieſe Weiſe bekommt man drei parallele Reihen von auffallender Analogie. Wir wollen dieſelben weiter unten in einer Tabelle zuſammenſtellen, welche einigermaßen der Ausdruck unſerer Meinung iſt, die wir in Bezug auf die Cyanverbindungen öffentlich gelehrt haben.

Die ausgezeichneten Arbeiten Liebigs über Cyanſäure, Knallſäure und Cyanurſäure ſind weſentliche Beweiſe zu Gunſten

unſerer Meinung. Vom Standpunkt der allgemeinen Chemie aus betrachtet, ſind die Beziehungen, welche uns dieſe drei Reihen darbieten, von größter Wichtigkeit. Wir ſehen nämlich im Kreiſe dieſer dreifachen Reihe unter unſeren Augen durch Verſuche im Laboratorium und außerhalb des Pflanzen- oder Thierlebens Erſcheinungen vor ſich gehen, welche ganz anders ſind als jene, die wir gewöhnlich unter dem Einfluſſe phyſiſcher und chemiſcher Agentien hervorrufen. Denn das Cyanmolekul kann ſich theils frei, theils verbunden verdichten, und indem dieſe Verdichtung eine doppelte oder dreifache wird, geht die urſprüngliche Subſtanz in einen anderen Zuſtand über, in welchem das Molekul immer mehr und mehr zuſammengeſetzt wird.

So ſehen wir unter unſeren Augen die Umwandlung der Cyanſäure in die damit iſomeren Stoffe, die Cyanurſäure und das Cyamelid vor ſich gehen. Ebenſo verwandelt ſich das der Cyanwaſſerſtoffſäure entſprechende Cyanchlorid von Gay-Luſſac durch eine iſomeriſche Modifikation in das feſte Chlorcyan von Serullas, welches in Beziehung auf den Verdichtungszuſtand ſeiner Elemente der Pruſſianogenreihe entſpricht.

Die Theorie des Pruſſianogens iſt von Graham entwickelt worden. Wir haben dieſelbe angenommen, weil ſie die Conſtitution der Doppelcyanverbindungen von Berzelius am rationellſten verſinnlichet. Dieſe Theorie bringt dieſe Verbindungen mit der Cyanurſäure in eine Reihe zuſammen.

Die Theorie des Pruſſianogens ſcheint auch vor jener den Vorzug zu verdienen, welche zuerſt von Gay-Luſſac vorgeſchlagen und von Liebig angenommen worden iſt. Dieſe Theorie beſteht in der Annahme eines neuen zuſammengeſetzten hypothetiſchen Radikals, des Ferrocyanogens oder Cyaneiſens von Gay-Luſſac in den Ferrocyanverbindungen, welches Radikal aus dem dreifachen Molekul des Cyanogens und einem Molekul Eiſen, $3\,Cy_2 + Fe$, beſtünde. Durch Vereinigung mit 2 Aequivalenten Waſſerſtoff würde das Ferrocyan die Ferrocyanwaſſerſtoffſäure bilden. Indem dieſe Säure ſeine zwei Aequivalente Waſſerſtoff gegen zwei Aequivalente eines Metalls austauſcht, würden daraus die Ferrocyanüre entſtehen. Die Formel des gelben Ferrocyankaliums würde ſeyn Fy, 2 Kl, wenn man das Ferrocyan mit Fy bezeichnet. Liebig hat dieſe

Anſicht jener von Graham deshalb vorgezogen, weil letztere unerklärt läßt, woher es kommt, daß das Eiſen in den Ferrocyanüren nicht durch ein anderes Metall erſetzt wird.

Die Annahme der Theorie des Ferrocyanogens führt zu jener eines zweiten hypothetiſchen Radikals, des Ferridcyanogens, welches im rothen Ferridcyankalium von Gmelin vorhanden wäre.

Liebig nimmt außerdem die Exiſtenz beſonderer Radikale an, um die zuſammengeſetzten Cyanüre von Gmelin und Döbereiner, welche Kobalt, Chrom, Platin enthalten, rationell auszudrücken.

4172. Wir glauben, daß die Annahme dieſer Radikale nicht durchaus nothwendig ſey, und daß alle dieſe Verbindungen, ohne Ausnahme, in eine der drei folgenden Reihen gebracht werden können.

Erſte Reihe. — Cyanogen.

Cyanogen	$C_4 Az_2 = Cy_2$
Cyanwaſſerſtoffſäure	$Cy_2 H_2$
Chlorcyanſäure	$Cy_2 Ch_2$
Jodcyanſäure	$Cy_2 J_2$
Waſſerfrei gedachte Cyanſäure . .	$Cy_2 O$
Cyanſäurehydrat	$Cy_2 O, H_2 O$
Cyanſaure Verbindungen . . .	$Cy_2 O, MO$
Cyanüre	$Cy_2 R$

Zweite Reihe. — Fulminogen (hypothetiſch).

Fulminogen	$C_8 Az_4 = Cy_4$
Wirkliche Knallſäure	$Cy_4 O_2$
Knallſaure Salze	$Cy_4 O_2, 2MO$
Fulminüre (hypothetiſch) . . .	$Cy_4, 2M$
Fulminoplatinſäure	$Cy_4 \left\{ \begin{matrix} Pt \\ H_2 \end{matrix} \right.$
Fulminoplatinüre	$Cy_4 \left\{ \begin{matrix} Pt \\ M \end{matrix} \right.$

Dritte Reihe. — Pruſſianogen (hypothetiſch).

Pruſſianogen	$C_{12} Az_6 = Cy_6$
Pruſſianwaſſerſtoffſäure (hypothetiſch)	$Cy_6 H_6$

Chlorpruſſianſäure (feſtes Chlorcyan)	$Cy_6\,Ch_6$
Jodpruſſianſäure.	$Cy_6\,J_6$
Pruſſianſäure od. Cyanurſäurehydrat	$Cy_6\,O_3,\ 3\,H_2\,O$
Pruſſianſaure od. cyanurſaure Salze	$Cy_6\,O_3,\ 3\,MO$
Pruſſianüre (hypothetiſch) . . .	$Cy_6\,M_3$
Gelbes Pruſſianeiſenkalium . . .	$Cy_6 \left\{ \begin{matrix} Kl_2 \\ Fe \end{matrix} \right.$
Pruſſianeiſenblei	$Cy_6 \left\{ \begin{matrix} Pb_2 \\ Fe \end{matrix} \right.$
Berlinerblau	$Cy_6\,Fe_3 + 2\,Cy_6\,Fe_2$
Rothes Pruſſianeiſenkalium	$Cy_6\,Kl_3 + Cy_6\,Fe_2$
Entſprechendes Berlinerblau	$Cy_6\,Fe_3 + Cy_6\,Fe_2$
Kobaltcyanidkalium.	$Cy_6\,Kl_3 + Cy_6\,Co_2$
Chromcyanidkalium.	$Cy_6\,Kl_3 + Cy_6\,Cr_2$
Sulfopruſſianſäure od. Schwefelblauſäure	$Cy_6\,S_3 + 3\,H_2\,S$
Sulfocyanüre	$Cy_6\,S_3 + 3\,MS$
Ueberſchwefelblauſäure	$Cy_6\,S_6 + 3\,H_2\,O$
Hyperſulfocyanüre	$Cy_6\,S_6 + 3\,MS.$

Cyanreihe.

Cyan oder Cyanogen. Cyanogène.

Wöhler, Pogg. Ann. III, 177 u. XII, 253. — Pelouze und Richardſon, Compt. rend. VI, 187, auch Ann. d. Pharm. XXVI, 63; auch J. f. pr. Chem. XIII, 433.

4173. Das Cyan hat zur Formel $C_4\,Az_2 = Cy_2$. Sein Aequivalent entſpricht wie jenes des Chlors 2 Volumen (520). *)

Ueberläßt man eine Auflöſung des Cyans in Waſſer ſich ſelbſt, ſo färbt ſie ſich unter dem Einfluß des Lichtes ſchnell braun. Im Dunkeln iſt die Färbung langſamer, aber ſie tritt ebenfalls ein; es ſcheiden ſich braune unauflösliche Flocken ab,

*) Zu den im erſten Bande mitgetheilten Darſtellungsmethoden des Cyans müſſen wir noch eine ſehr einfache und ökonomiſche hinzufügen, welche in neueſter Zeit A. Kemp (Ann. d. Ch. u. Pharm. XLVIII, 150; auch J. f. pr. Chem. XXXI, 63) bekannt gemacht hat:

6 Theile vollkommen trockenen Ferrocyankaliums werden aufs innigſte mit 9 Theilen Queckſilberchlorid gemengt und in einer Glasretorte erhitzt. Es entwickelt ſich Cyangas, gleichzeitig deſtillirt Queckſilber über und in der Retorte bleibt ein dunkles Gemeng von Chlorkalium und Cyaneiſen. D. Ueberſ.

und die Flüſſigkeit enthält nach Wöhler Cyanwaſſerſtoffſäure, Harnſtoff und oxalſaures Ammoniak aufgelöst.

Pelouze und Richardſon haben die Unterſuchung der Produkte dieſer Zerſetzung wieder vorgenommen und die braune unauflösliche Subſtanz analyſirt, welche ſie betrachten als

$$C_8 Az_4 H_2 O,$$

d. h. als eine Verbindung von 2 Aequivalenten Cyan mit 1 Aequivalent Waſſer.

Dieſe Subſtanz iſt in den Alkalien löslich und bildet mit den Metalloxyden unauflösliche Verbindungen. Beim Erhitzen gibt ſie einen Rückſtand von Paracyan.

Die Bildung der übrigen Produkte, deren Gegenwart Wöhler beſtätiget hat, erklärt ſich durch folgende Reaction:

$$C_4 Az_2 + 4 H_2O = C_4 O_3, Az_2 H_6, H_2O.$$

Zwei Atome Cyan würden alſo mit 4 Atomen Waſſer 1 Atom oxalſaures Ammoniak bilden.

Außerdem ſind in 2 Atomen Cyan und 1 Atom Waſſer die Elemente von 1 Atom Cyanſäure und 1 Atom Cyanwaſſerſtoffſäure enthalten:

$$2 (C_4 Az_2) + H_2O = C_6 Az_2 O + C_4 Az_2 H_2.$$

Die Bildung des Harnſtoffes erklärt ſich durch ſeine bekannte Entſtehung aus dem cyanſauren Ammoniak, und was die ebenfalls entſtehende Kohlenſäure und das Ammoniak anbelangt, ſo kommen dieſe von der Zerſetzung der Cyanſäure bei Berührung mit Waſſer.

Cyan und wäſſeriges Ammoniak wirken gegenſeitig aufeinander; es ſcheidet ſich eine braune Subſtanz ab, und gleichzeitig entſtehen mehrere auflösliche Produkte, welche dieſelben ſind, die ſich auch durch Einwirkung des Waſſers auf Cyan bilden. *) Die braune Subſtanz enthält Ammoniak, und ihre Formel iſt nach Johnſton:

---

*) Die nämlichen Produkte, nämlich Harnſtoff, Blauſäure, Kohlenſäure, Kleeſäure, Ammoniak und eine ſchwarzbraune Subſtanz, die ſich in einer wäſſerigen oder ammoniakaliſchen Auflöſung des Cyans bilden, entſtehen nach Marchands Beobachtungen (J. f. pr. Chem. XVIII, 104) auch, obwohl nicht allein, bei der freiwilligen Zerſetzung einer Auflöſung des Cyans in waſſerfreiem Alkohol oder Aether. D. Ueberſ.

$$C_{12}\,Az_6\,O + Az_2\,H_6 + 3\,H_2O.$$

Sie beſtünde demnach aus Ammoniak, Waſſer und einer Säure, welche weniger Sauerſtoff enthält als die Cyanurſäure.

Dieſer braune Körper hinterläßt beim Glühen einen Rückſtand von Paracyan.

Paracyan. Paracyanogène.

Johnſton, Schweigg. Journ. LVI, 341. Ann. d. Pharm. XXII, 280. — Brown, Phil. Transactions of the a. Soc. of Edinb. for 1840—41 S. 245. — Tilley, Ann. d. Ch. u. Pharm. XXXIX, 321. — Brett u. Denham Smith, Phil. Mag. XXIX, 295. — J. Spencer, J. f. pr. Ch. XXX, 478. — Harald Thaulow, J. f. pr. Ch. XXXI, 220.

4174. Wir wollen hier einige Worte über die aus Stickſtoff und Kohlenſtoff beſtehende Verbindung ſagen, welche von Johnſton entdeckt worden iſt und dieſelbe procentiſche Zuſammenſetzung wie das Cyan hat.

Die dafür aufgeſtellte Formel iſt:

$$C_{12}\,Az_6.$$

Dieſe Subſtanz ſtellt ein dunkelbraunes Pulver dar, welches ſich in Schwefelſäure löst. Die Salpeterſäure löst das Paracyan auch auf und bildet daraus eine gelbe Subſtanz, welche durch Waſſer präcipitirt wird und von Johnſton Paracyanſäure genannt worden iſt. Eine Analyſe dieſer Subſtanz iſt nicht gemacht worden.

Das Paracyan erhält man in geringer Menge als Rückſtand beim Glühen des Cyanqueckſilbers. Man bekommt es auch, wie wir weiter oben geſehen haben, durch Einwirkung der Hitze auf die braune unauflösliche Subſtanz, welche durch gegenſeitige Einwirkung von Waſſer und Cyan entſteht.

Brown hat angegeben, daß das Paracyan bei erhöhter Temperatur in Silicium verwandelt werden könne. Dieſes außerordentliche Reſultat, worauf der Urheber die Aufmerkſamkeit der Chemiker gelenkt hat, iſt aber durch die in Deutſchland und England wiederholten Verſuche nicht beſtätiget worden, indem dieſe Verſuche nur zu negativen Schlüſſen geführt haben.

Thaulow hat ganz vor kurzem ſehr intereſſante Verſuche angeſtellt, welche zu neuen und für die Theorie wichtigen Entdeckungen führen können.

Nach Thaulow ſieht man bei der Zerſetzung des erhitzten Cyanſilbers eine Lichtentwicklung, welche jener ähnlich iſt, die beim Glühen gewiſſer Metalloxyde und auch beim Erhitzen des Berlinerblaus oder des ammoniakhaltigen Eiſenpruſſianürs ſtatt findet. Es entwickelt ſich reichlich Gas, und als Rückſtand erhält man eine hellgraue Subſtanz, welche nach Thaulow Paracyanſilber und nicht Kohlenſilber, wie dieß Liebig und Redtenbacher geglaubt haben, iſt.

Jene Lichtentwicklung, welche man gewöhnlich bei iſomeriſchen Verwandlungen in der Mineralchemie (Allotropien nach Berzelius) wahrnimmt, ſcheint demnach gleichfalls bei der Verwandlung des Cyans in Paracyan ſtatt zu finden.

Um das Paracyan aus dem Paracyanſilber auszuziehen, behandelt man dieſes mit verdünnter Salpeterſäure, welche beinahe die ganze Menge des Silbers auflöst und ein ſchwärzlichbraunes noch ſilberhaltiges Pulver zurückläßt. Um daraus das reine Paracyan zu gewinnen, muß man das ausgewaſchene und getrocknete Pulver mit überſchüſſiger Schwefelſäure behandeln, wodurch es aufgelöst wird; wird dieſe Auflöſung mit Waſſer vermiſcht, ſo fällt reines Paracyan heraus und das Silber bleibt aufgelöst.

Dieſes ausgewaſchene und getrocknete braune Pulver beſitzt die Eigenſchaften des Paracyans von Johnſton; es iſt unlöslich in Waſſer und Alkohol, löslich in Säuren und Alkalien, welche Auflöſungen braun ſind.

Der beim Glühen der Pruſſianüre erhaltene Rückſtand enthält nach Thaulow ebenfalls Paracyan in Verbindung.

Das während der Zerſetzung des Cyanſilbers ſich entwickelnde Gas iſt von Thaulow auch unterſucht worden. Es ſoll die nämliche Zuſammenſetzung und Dichtheit wie das Cyan haben, von dieſem aber durch den Geruch und andere Eigenſchaften verſchieden ſeyn. Der Luft, ſelbſt in geringer Menge, beigemiſcht, verurſacht es Erbrechen; bei — 4° wird es unter dem gewöhnlichen Luftdruck tropfbar flüſſig; Waſſer löst davon bei 15° ſein vierfaches Volumen auf, und die Auflöſung ſetzt

bald Paracyan ab. Die Auflöſung dieſes Gaſes in Kali gibt nicht die charakteriſtiſchen Reactionen des Cyankaliums. Aus dieſem ſchließt Thaulow, daß das beim Glühen des Cyanſilbers erhaltene Gas kein Cyan, ſondern eine iſomere Modifikation dieſes Körpers ſey. Daſſelbe gasartige Produkt ſoll man auch bei der Zerſetzung der Pruſſianüre durch die Hitze erhalten.

Cyanwaſſerſtoffſäure. Acide cyanhydrique.

Kuhlmann, Ann. de Ch. et de Phys. XL, 441; auch Schweigg. J. LVI, 356. — Pelouze, Ann. de Ch. et de Phys. XLVIII, 375; auch Ann. d. Pharm. II, 84.

4175. Die Formel dieſer Säure iſt $C_4\,Az_2\,H_2 = Cy_2\,H_2$ und entſpricht 4 Volumen Dampf. Die Geſchichte der Blauſäure iſt ſchon im erſten Bande (524) abgehandelt worden; hier wollen wir nur der intereſſanten Verſuche erwähnen, welche ſpäter Kuhlmann und hierauf Pelouze über die Einwirkung der Salzſäure und Schwefelſäure auf dieſe Säure angeſtellt haben.

Wird waſſerfreie Cyanwaſſerſtoffſäure mit einem gleichen Volumen rauchender Salzſäure vermiſcht, ſo verwandelt ſich die Flüſſigkeit nach 4 bis 5 Minuten unter ſehr merklicher Wärmeentwicklung in eine kryſtalliniſche Maſſe, welche bei der Deſtillation Cyanwaſſerſtoffſäure, Salzſäure, Ameiſenſäure und endlich ſalzſaures Ammoniak gibt. Schwefelſäure bringt eine jener der Salzſäure ähnliche Wirkung, jedoch ſchwieriger und langſamer hervor.

Analoge Reactionen finden ſtatt, wenn man Cyanqueckſilber oder Cyankalium durch überſchüſſige Salzſäure zerſetzt. Die Bildung der Ameiſenſäure wird leicht durch folgende Gleichung erklärt:

$$C_4\,Az_2\,H_2 + 4\,H_2O = C_4\,H_2\,O_3,\ Az_2\,H_6,\ H_2O.$$

Man ſieht, daß eine Auflöſung von 1 Aequivalent Blauſäure in 4 Aequivalenten Waſſer die Elemente von 1 Aequivalent ameiſenſaurem Ammoniak enthält. Wir haben geſehen, daß das ameiſenſaure Ammoniak beim Erhitzen bis auf 180° ſich in Cyanwaſſerſtoffſäure und Waſſer zerſetzt. Dieſe umgekehrten

Wirkungen, durch welche ameiſenſaures Ammoniak in Cyanwaſſerſtoffſäure und letztere in Ameiſenſäure und Ammoniak verwandelt werden kann, bieten uns ohne Widerrede Verwandlungsbeiſpiele von ſehr großem Intereſſe dar.

Der von Pelouze erhaltene Cyanwaſſerſtoffäther iſt im fünften Bande (3211) beſchrieben worden.

Cyanchlorid. Chlorure de cyanogène.

Bineau, Ann. de Ch. et de Phys. LXVII, 236, u. LXX, 251; auch J. f. pr. Chem. XV, 265 u. XIX, 6; auch Ann. der Pharm. XXXII, 227. — Aimé, Ann. de Ch. et de Phys. LXIV, 220; auch Ann. d. Pharm. XXIII, 254; auch J. f. pr. Chem. XII, 62. — Stenhouſe, J. f. pr. Chem. XXVI, 133; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIII, 92.

4176. Dieſe Verbindung hat zur Formel

$$C_4\, Az_2\, Ch_2 = Cy_2\, Ch_2.$$

Sie iſt unter den gewöhnlichen Umſtänden gasförmig.

Ihre hauptſächlichen Eigenſchaften, die wir ſchon im erſten Bande (530) beſchrieben haben, ſind von Gay-Luſſac und Serullas ſtudirt worden.

Perſoz hat in der letzten Zeit über dieſe Subſtanz intereſſante Beobachtungen gemacht. Er hat tropfbar flüſſig gemachtes Cyanchlorid in eine vor der Lampe zugeſchmolzene Röhre eingeſchloſſen und dann mitten in dieſer Flüſſigkeit breite farbloſe Kryſtalle entſtehen geſehen, welche nichts anderes als das mit dem gasförmigen iſomere feſte Cyanchlorid von Serullas waren, welches, wie Bineau gezeigt hat, im Dampfzuſtand eine dreimal größere Dichtheit als das gasförmige Cyanchlorid hat.

Chlorcyan-Ammoniak. Cyanchlorid und Ammoniak verbinden ſich im gasförmigen Zuſtande merklich zu einem Volumen des erſteren auf zwei Volumen des letzteren unter ſchwacher Wärmeentwicklung. Die Verbindung ſetzt ſich als weiße kryſtalliniſche Körner ab. Bineau hat dieſelbe Chlorcyan-Ammoniak, chlorocyanate d'ammoniaque genannt und ihr folgende Formel gegeben:

$$C_4\, Az_2\, Ch_2,\ 2\, Az_2\, H_6.$$

Das Chlorcyanammoniak iſt geruchlos und ſcheint ſich an der Luft nicht zu verändern. Obwohl es eine ſolche Zuſammenſetzung hat, um in Berührung mit Waſſer ſalzſaures und cyanſaures Ammoniak bilden zu können, ſo findet dennoch eine ſolche Reaction ſelbſt in kochendem Waſſer nicht ſtatt. Weder gasförmige noch waſſerhaltige Salzſäure wirkt darauf ein; in Schwefelſäure wird es unter Entwicklung von Salzſäure gelöst; Salpeterſäure wirkt allmählig darauf ein unter Bildung von Kohlenſäure, Salzſäure, Chlor und ſalpetriger Säure; durch Kali wird daraus das Ammoniak entwickelt. Es röthet ſehr merklich das Lackmus. Beim Erhitzen ſchmilzt es, entwickelt Ammoniak, gibt hierauf ein Sublimat von Salmiak und hinterläßt als Rückſtand Mellon.

Der Analogie nach ſcheint das Aequivalent des Cyanchlorids durch $Ch_2\ C_4\ Az_2$ ausgedrückt werden zu müſſen. Bineau bemerkt, daß die Syntheſe des Chlorcyanammoniaks dieſer Vorausſetzung nicht genüge. Uns ſcheint es ziemlich rationell zu ſeyn, die Verbindung von Bineau als eine Doppelverbindung von ſalzſaurem Ammoniak oder Chlorammonium und einem Amid des Cyans zu betrachten. Man hätte dann die Formel:

$$C_4\ Az_2,\ Az_2\ H_4 + Ch_2,\ Az_2\ H_8.$$

Chlorcyan-Aether. Er wird nach Aimé erhalten durch Hineinleiten von entwäſſertem Chlorgas in abſoluten Alkohol, welcher Cyanqueckſilber enthält, und Sammeln des ſich hierbei verflüchtigenden Produktes in einer kalt gehaltenen U förmig gebogenen Röhre. Man bekommt eine in Waſſer unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche, mit purpurrother Flamme brennende, unter 50° kochende Flüſſigkeit von 1,12 ſpecifiſchem Gewicht. Dieſelbe ſoll beſtehen aus:

$$C_4\ Az_2\ Ch_2,\ 2\,C_8\ H_{10}\ O$$

Chlorcyan-Methylen. Dieſe Verbindung bildet ſich auf ähnliche Weiſe wie die vorhergehende, wenn man Holzgeiſt ſtatt Alkohol nimmt. Ihre Formel ſoll ſeyn:

$$C_4\ Az_2\ Ch_2,\ 2\ C_4\ H_6\ O.$$

Ohne Zweifel iſt aber über die Richtigkeit des über dieſe beiden Stoffe Mitgetheilten einiges Bedenken zu tragen. *)

*) Ueber die Einwirkung entwäſſerten Chlorgaſes auf mit ſeinem gleichen Gewichte

Cyanbromid. Brômure de cyanogène.

Bineau, Ann. de Ch. et de Phys. LXVIII, 425 u. LXX, 251, auch J. f. pr. Chem. XV, 267 u. XIX, 10; auch Annalen der Pharm. XXXII, 229.

Nach Bineau bleibt das Cyanbromid von Serullas, anſtatt bei + 15° ſich in Gas zu verwandeln, noch bei + 40° feſt.

Um die Art der Verdichtung ſeiner Elemente zu beſtimmen, hat Bineau das Verhältniß des Volumens ſeines Dampfes zum Volumen des bei ſeiner Verbrennung erhaltenen kohlenſauren Gaſes ausgemittelt. Er hat aus ſeinen Verſuchen die Zahl

Alkohol übergoſſenes fein zerriebenes Cyanqueckſilber hat ſpäter Stenhouſe Verſuche angeſtellt und dabei ein ganz anderes Reſultat erhalten als Aimé. Bei dieſer Einwirkung bildet ſich nämlich nach Stenhouſe unter heftigem Aufbrauſen von Kohlenſäureentwicklung und unter beträchtlicher Temperaturerhöhung außer ſchwerem Salzäther, Salmiak und Queckſilberchlorid eine eigenthümliche kryſtalliſirbare Chlorcyanverbindung, welche beim Erwärmen der vom ausgeſchiedenen Salmiak getrennten alkoholiſchen Flüſſigkeit mit Waſſer in langen ſilberweißen Nadeln niederfällt. Die nämliche Verbindung kann nach Stenhouſe auch, und zwar ökonomiſcher dargeſtellt werden durch langſames Hineinleiten von Chlorgas in mit Blauſäuredampf geſättigten und abgekühlten Alkohol.

Dieſe neue Chlorcyanverbindung kryſtalliſirt in langen zarten, vollkommen weißen, ſilberglänzenden Nadeln, welche mit dem ſchwefelſauren Chinin viele Aehnlichkeit haben. Sie reagirt weder ſauer noch alkaliſch, iſt geſchmack- und geruchlos und ſchmilzt bei 120° unter theilweiſer Sublimation. Ihre Dämpfe brennen angezündet mit großer gelber, nicht rußender Flamme. In kaltem Waſſer iſt ſie nur wenig löslich, leichter aber in kochendem, woraus ſie ſich beim Erkalten wieder in Kryſtallen abſetzt. In Alkohol und Aether löst ſie ſich leicht auf, wird aber aus dieſen Auflöſungen durch Waſſer wieder gefällt. Beim Verdampfen ſetzt ſie ſich in Kryſtallen daraus ab. Beim Erhitzen mit Kalilauge wird ſie unter Ammoniakentwicklung und tief brauner Färbung der Flüſſigkeit zerſetzt. Flüſſiges Ammoniak löst ſie in der Wärme auf und ſcheidet ſie beim Erkalten wieder unverändert ab. Schwefelſäure löst die Verbindung in gelinder Wärme ohne Schwärzung auf und ohne ſie beim Erkalten wieder fallen zu laſſen; Waſſer ſchlägt ſie daraus, wie es ſcheint, unverändert nieder. Salpeterſäure verhält ſich auf ähnliche Weiſe. In Salzſäure iſt ſie unlöslich.

Dieſer Körper hat eine ſolche Zuſammenſetzung, daß man ihn als eine Verbindung von 3 Atomen Aldehyd, 2 At. Chlorcyan und 5 At. Waſſer betrachten kann; nämlich:

$$C_{32} H_{28} Az_4 Ch_4 O_8 = 3 (C_8 H_6 O) + 2 (C_4 Az_2, Ch_2) + 5 H_2 O.$$

D. Ueberſ.

3,607 für die Dampfdichtheit des Cyanbromids abgeleitet. Dieſe Zahl entſpricht vier Volumen, wenn man von der Formel C_4 Az_2 Br_2 ausgeht. Die Art der Verdichtung iſt demnach bei dieſer Verbindung die nämliche wie beim Cyanchlorid.

Bromcyan-Ammoniak. Das Cyanbromid verbindet ſich in zwei Verhältniſſen mit dem Ammoniak; die eine an Ammoniak reichere Verbindung iſt flüſſig, farblos und zerſetzt ſich ſogleich bei Berührung mit der Luft in Ammoniakgas und in die zweite Verbindung, ſelbſt ſchon durch ganz geringe Temperaturerhöhung mit ſo viel Heftigkeit, daß die Flüſſigkeit zu kochen ſcheint, wobei ſich der an Ammoniak ärmere Körper pulverig und weiß niederſchlägt. Bei einer langſamen Bildung dieſes Körpers aus dem flüſſigen kann er aber in Nadeln kryſtalliſirt erhalten werden. Waſſer löst ihn auf, und in dieſer Auflöſung entſteht durch ſalpeterſaures Silberoxyd ein käſeartiger gelblicher, in Ammoniak löslicher, in Salpeterſäure unauflöslicher Niederſchlag. Salpeterſäure zerſetzt das Bromcyan-Ammoniak und entwickelt daraus Brom, ebenſo die Schwefelſäure. Beim Erhitzen bis zur Rothglühhitze wird daraus Mellon erzeugt.

Die flüſſige Verbindung enthält nach Bineau auf 2 Volumen Bromcyan 12 Vol. Ammoniak, während die feſte aus 2 Vol. Bromcyan und 4 Vol. Ammoniak beſteht, mithin dem Chlorcyanammoniak analog zuſammengeſetzt iſt.

Cyanjodid. Iodure de cyanogène.

Bineau, Ann. de Ch. et de Phys. LXVII, 234; auch J. f. pr. Chem. XV, 263.

4177. Die Dichtheit des Cyanjodiddampfes hat weder nach dem Verfahren von Gay-Luſſac noch nach dem meinigen beſtimmt werden können, weil hierbei immer Jod frei wurde.

Jodcyan-Ammoniak. Das Cyanjodid kann Ammoniakgas abſorbiren. Bineau hat die Zuſammenſetzung des Jodcyanammoniaks aus der von einem beſtimmten Gewichte Cyanjodids abſorbirten Menge Ammoniakgaſes berechnet. Wird kein Ammoniak mehr abſorbirt, ſo ſtellt die Verbindung eine Flüſſigkeit dar, welche gewöhnlich eine röthlichgelbe Farbe hat, was

ohne Zweifel nicht der Fall wäre, wenn die Berührung mit der Luft ganz vermieden werden könnte. Die Zuſammenſetzung dieſer Verbindung ſcheint durch folgende Formel ausgedrückt werden zu können:

$$C_4\ Az_2\ I_2,\ 3\ Az_2\ H_6.$$

In Berührung mit Luft verliert dieſer Körper raſch Ammoniak und verwandelt ſich ſchnell in kryſtalliniſche Blätter. Beim Erhitzen im Waſſerbad geräth er bei 50° ins Sieden, entwickelt viel Ammoniak und wird feſt. Die Menge des entwichenen Ammoniaks beträgt 16 Procent, demnach iſt die Formel des Rückſtandes $C_4\ Az_2\ I_2,\ Az_2\ H_6$.

In der Hitze liefert das Jodcyanammoniak Mellon.

Cyanſulfid. Sulfure de Cyanogène.

Man kennt kein dem gasförmigen Cyanchlorid entſprechendes Schwefelcyan, $Cy_2\ S$.

Das von Liebig Sulfocyan genannte Doppeltſchwefelcyan, $Cy_2\ S_2$ (534) beſteht ebenfalls nicht. Der mittelſt Schwefelcyankaliums erhaltene Körper beſitzt nämlich, wie man ſpäter ſehen wird, eine ganz andere Zuſammenſetzung.

Cyanſäure. Acide cyanique.

Liebig und Wöhler, Pogg. Annal. XX, 369.

4178. Die Cyanſäure iſt von Wöhler entdeckt worden.

Zu ihrer ſchon im erſten Bande dieſes Werkes (528) abgehandelten Geſchichte wollen wir hier noch einiges Einzelne hinzufügen.

Die Cyanſäure war früher nur in ihren Verbindungen mit Baſen unterſucht und nicht iſolirt erhalten worden.

Liebig und Wöhler haben in einer ausgezeichneten Arbeit dargethan, daß man die Cyanſäure als Hydrat erhalten kann, daß ſie aber in dieſem Zuſtande nur kurz beſteht.

Die Reaction, bei welcher das Cyanſäurehydrat erhalten wird, iſt eine der ſonderbarſten in der Chemie und gründet ſich auf eine Umſetzung des Cyanurſäure- oder Pruſſianſäure-Molekuls.

Wenn man nämlich die Pruſſianſäure in einer Retorte erhitzt und das Deſtillationsprodukt in einer mit Eis umgebenen

Vorlage auffammelt, ſo condenſirt ſich eine ſehr flüchtige klare Flüſſigkeit von ſtechendem, jenem der ſtärkſten Ameiſenſäure ähnlichem Geruche. Dieſe Flüſſigkeit, welche die freie Cyanſäure darſtellt, bringt auf der Haut unter heftigen Schmerzen eine weiße Blaſe hervor. Die Cyanſäure iſt mit Waſſer miſchbar; die Auflöſung röthet das Lackmus und verwandelt ſich vermöge folgender Reaction ſchnell in doppeltkohlenſaures Ammoniak:

$$C_4\,Az_2\,O,\ H_2O + 2\,H_2\,O = C_4\,O_4,\ Az_2\,H_6$$

Nimmt man die concentrirte Säure aus dem Gefäße, worin ſie ſich condenſirt hat, heraus, ſo verändert ſie ſich bei gewöhnlicher Temperatur ſchon in einigen Minuten. Die Flüſſigkeit wird milchig, verdickt ſich immer mehr und mehr, wobei ſie ſich von ſelbſt erwärmt, und wird zuletzt feſt, indem ſie nach allen Seiten umhergeſchleudert wird. Das hierbei entſtehende Produkt iſt das Cyamelid oder die unlösliche Cyanurſäure.

Der Uebergang der Cyanurſäure in Cyanſäure und die freiwillige Verwandlung der letzteren in Cyamelid findet in Folge eines bloßen iſomeriſchen Spieles ſtatt, weil nämlich dieſe drei Stoffe genau dieſelbe procentige Zuſammenſetzung haben.

Uebrigens ſcheint dieſe letztere Umwandlung auch von der Wirkung der Wärme herzurühren; denn ſo lange die Cyanſäure einer niedrigen Temperatur ausgeſetzt bleibt, erhält ſie ſich, und verwandelt ſich erſt in Cyamelid, wenn ſie in die gewöhnliche Temperatur kommt.

Die Zuſammenſetzung der Cyanſäure, wie ſie im cyanſauren Silberoxyd beſteht, wird ausgedrückt durch die Formel

$$C_4\,Az_2\,O = Cy_2\,O.$$

Das Cyanſäurehydrat beſteht aus:

2 Atomen Cyan . . .	325,0	60,46
1 Atom Sauerſtoff . .	100,0	18,60
1 Atom Waſſer . . .	112,5	20,94
1 Atom Cyanſäurehydrat	537,5	100,00.

Dieſe Säure erfordert zur Bildung neutraler Salze nur 1 Atom Baſis. Die Conſtitution der cyanſauren Salze wird alſo nach Liebig durch die allgemeine Formel $Cy_2\,O,\ MO$ ausgedrückt.

Leitet man über trocknes cyanſaures Kali entwäſſertes ſalzſaures Gas, ſo deſtillirt unter ſtarker Wärmeentwicklung eine Flüſſigkeit über, welche von der Cyanſäure dadurch verſchieden iſt, daß ſie ſich nicht augenblicklich zerſetzt, ſondern in verſchloſſenen Gefäßen Tage lang aufbewahrt werden kann. Gleichzeitig entſteht viel Cyamelid, welches bei der Auflöſung des gebildeten Chlorkaliums in Waſſer zurückbleibt. Dieſe von Wöhler (Ann. d. Ch. u. Pharm. XLV, 357) erhaltene Flüſſigkeit, welche die Elemente von 1 Aequivalent Cyanſäurehydrat und 1 Aequivalent Salzſäure enthält, und zu deren Bildung ſich am beſten das cyanſaure Silberoxyd zu eignen ſcheint, iſt farblos, raucht an der Luft ſtark und beſitzt einen heftigen Geruch, an dem man den der Cyanſäure und jenen der Salzſäure gleichzeitig erkennt. An feuchter Luft oder in Waſſer zerſetzt ſie ſich ſogleich in Salmiak und Kohlenſäure, welche unter Aufbrauſen entweicht. Mit Alkohol zerſetzt ſie ſich, ebenfalls unter ſtarker Erhitzung, in Salzſäure und Cyanurſäure-Aether. Beim Erwärmen für ſich wird ſie in Salzſäure und Cyamelid verwandelt, weßhalb man ſie nicht erhält, wenn man bei ihrer Bereitung Wärme anwendet. In einer zugeſchmolzenen engen Röhre erhält ſie ſich bei 0° unverändert; bei gewöhnlicher Temperatur aber erſtarrt ſie allmählig, jedoch nur ſehr langſam, zu einer kryſtalliniſchen Maſſe, die aus Salmiak und Cyamelid beſteht, während Kohlenſäure- und Salzſäuregas frei werden und ſich in der Röhre bis nahe zum Condenſationspunkt comprimiren.

Leitet man den Dampf des Cyanſäurehydrats in abſoluten Alkohol oder Aether, ſo wird er unter Erhitzung und ohne Gasentwicklung abſorbirt. Es bildet ſich bald ein reichlicher weißer und kryſtalliniſcher Niederſchlag, welcher durch Auswaſchen mit Alkohol gereiniget wird. Dieſer Körper iſt aber nicht der Cyanſäure-Aether, ſondern ſtellt, wie wir weiter unten ſehen werden, eine Aetherverbindung der Pruſſianſäure mit Cyamelid gemengt dar. In der Flüſſigkeit bleibt eine andere Verbindung aufgelöſt und kryſtalliſirt beim Verdunſten in großen durchſichtigen Blättern und Tafeln heraus, die in Waſſer in großer Menge, ſo wie in Alkohol und Aether löslich, leicht ſchmelzbar und ſehr flüchtig ſind. Dieſe Verbindung, welche das Urethan

zu ſeyn ſcheint, enthält die Elemente von 1 Atom Cyanſäure-hydrat und 1 Atom Alkohol oder von 1 Atom Cyanſäure-Aether und 2 Atomen Waſſer. Das Methyloxyd bildet mit der Cyanſäure eine ähnliche Verbindung (*Wöhler* und *Liebig*, Ann. d. Ch. u. Pharm. LIV, 370).

Cyanſaure Salze.

4179. Die cyanſauren Verbindungen der Alkalien ſind ſehr beſtändig und widerſtehen der Rothglühhitze; ſie können leicht durch gelindes Glühen eines alkaliſchen Cyanürs mit Manganhyperoxyd gebildet werden.

Das cyanſaure Kali, -Natron, -Ammoniak und der cyanſaure Baryt ſind auflöslich; das cyanſaure Queckſilber, Silberoxyd, Bleioxyd und Kupferoxyd ſind unlöslich. Verſucht man die Cyanſäure aus einem cyanſauren Salz durch eine ſtärkere Säure abzuſcheiden, ſo wird ſie ebenſo zerſetzt, wie die verdünnte Cyanſäure ſelbſt; es bildet ſich nämlich ein Ammoniakſalz, und Kohlenſäure entweicht gasförmig.

Cyanſaures Ammoniak. Vermiſcht man in einer Probirröhre Cyanſäuredampf mit entwäſſertem Ammoniakgas, ſo findet eine gegenſeitige Einwirkung ſtatt, und es bildet ſich eine weiße kryſtalliniſche Verbindung, welche nichts anderes als in kaltem Waſſer lösliches baſiſches cyanſaures Ammoniak iſt.

Beim gelinden Erwärmen des trocknen cyanſauren Ammoniaks oder beim Concentriren der ammoniakaliſchen Auflöſung entweicht das überſchüſſige Ammoniak, und das neutrale cyanſaure Ammoniak verwandelt ſich durch eine iſomere Modifikation in Harnſtoff, d. h. in einen Stoff, der ſich gewöhnlich unter Einfluß organiſcher Kräfte bildet. Dieſe ſchöne Entdeckung der künſtlichen Bildung des Harnſtoffs hat *Wöhler* gemacht.

Das neutrale cyanſaure Ammoniak, $C_4 Az_2 O, H_8 Az_2 O$, enthält nämlich die Elemente des Harnſtoffs, $C_4 Az_4 H_8 O_2$.

Es iſt keineswegs unwahrſcheinlich, daß der Bildung des Harnſtoffs im Organismus jene des cyanſauren Ammoniaks vorhergehe.

Cyanſaurer Baryt. Zu ſeiner Darſtellung leitet man Cyangas in mit Waſſer angerührtes Barythydrat. Es bildet ſich

gleichzeitig Cyanbaryum und cyanſaurer Baryt, den man hierauf durch kohlenſaures Gas zerſetzt. Man filtrirt die Flüſſigkeit zur Abſcheidung des kohlenſauren Baryts, concentrirt ſie durchs Abdampfen und ſetzt Alkohol hinzu, welcher das cyanſaure Salz in Form kleiner prismatiſcher Kryſtalle präcipitirt. Die Auflöſung dieſes Salzes würde durch zu weites Eindampfen in kohlenſauren Baryt und Ammoniak zerſetzt werden.

Cyanſaures Kali. Man erhält es nach Wöhler durch genaues Vermengen gleicher Theile trocknen Blutlaugenſalzes und Braunſteins und Erhitzen des Gemenges bis zur beginnenden Rothglühhitze. Liebig räth, aus dem Gemeng einen Kegel zu formen und dieſen am Gipfel anzuzünden, wodurch ſich die Verglimmung durch die ganze Maſſe fortpflanzt und cyanſaures Kali erhalten wird. Man pulvert die erkaltete Maſſe und kocht ſie mit Alkohol von 0,86, welcher das Salz auflöst, das beim Erkalten der Flüſſigkeit herauskryſtalliſirt.

Später hat Liebig ein Verfahren angegeben, nach welchem man leicht cyanſaures Kali bereiten kann, wenn man Cyankalium zu ſeiner Verfügung hat. Dieſes Verfahren beſteht darin, daß man Cyankalium in einem heſſiſchen Tiegel zum Fluß bringt und vorher ſchwach geglühte gepulverte Bleiglätte nach und nach einträgt, ſo lange als dieſe noch reducirt wird; man gibt zuletzt noch ſo ſtarkes Feuer, daß das fein zertheilte Blei zu einem Kuchen zuſammenſchmilzt, gießt dann die gefloſſene Salzmaſſe aus, pulvert ſie und kocht ſie mit Weingeiſt aus, welcher das cyanſaure Kali auflöst und dieſes beim Abkühlen als Kryſtalle fallen läßt.

Wird cyanſaures Kali mit Kalium zuſammengeſchmolzen, ſo verwandelt ſich das Salz ruhig in ein Gemeng von Kali und Cyankalium. Beim Zuſammenſchmelzen mit Schwefel erhält man ein Gemenge von ſchwefelſaurem Kali, Schwefelcyan- und Schwefelkalium.

Cyanſaures Bleioxyd. Es wird durch Präcipitation eines löslichen Bleiſalzes mit cyanſaurem Kali erhalten. Der Niederſchlag erſcheint als ein aus zarten Nadeln beſtehendes Pulver, und löst ſich in geringer Menge in kochendem Waſſer auf. Beim Uebergießen mit Kalilauge erhält man aus dieſem Salze ein röthlichgelbes Pulver, welches beim Erhitzen in einem

verſchloſſenen Gefäße ſchmilzt, roth wird und nach dem Erkalten ein noch nicht unterſuchtes grünes Pulver gibt.

Cyanſaures Silberoxyd. Beim Vermiſchen von cyanſaurem Kali mit ſalpeterſaurem Silberoxyd präcipitirt ſich das cyanſaure Silberoxyd als weißes, in kochendem Waſſer ein wenig auflösliches Pulver. Dieſes Salz wird beim Erhitzen bis zum Rothglühen ſchwarz, ſchmilzt, entzündet ſich ſelbſt bei Abſchluß der Luft und verbrennt mit Geräuſch. Wir haben geſehen, daß das Reſultat dieſes Glühens Paracyanſilber ſeyn könne, wenn die Temperatur nicht zu ſehr erhöht worden iſt. Das cyanſaure Silberoxyd löst ſich leicht in Ammoniak, und beim Eindampfen dieſer Auflöſung ſcheiden ſich große blättrige halbdurchſichtige Kryſtalle aus, welche viel Ammoniak enthalten; in Berührung mit Luft oder mit Waſſer verlieren die Kryſtalle bald Ammoniak und werden undurchſichtig.

Wird entwäſſertes Schwefelwaſſerſtoffgas mit cyanſaurem Silberoxyd zuſammengebracht, ſo erhitzt ſich dieſes ſtark und verwandelt ſich in Schwefelſilber und Cyamelid (Wöhler, Ann. d. Ch. u. Pharm. XLV, 359).

Cyanmetalle.

4180. In dieſen Verbindungen ſpielt das Cyan genau dieſelbe Rolle wie das Brom, Jod und Fluor; ihre Conſtitution iſt jener der Chlor-, Brom- und Jodmetalle analog; zwei Volumen Cyanogen, $C_4\ Az_2$, erſetzen zwei Volumen Chlor, Brom oder Jod.

Die Cyanüre jener Metalle, deren Oxyde durch die bloße Hitze reducirbar ſind, entwickeln beim Erhitzen Cyan, und als Rückſtand erhält man das Metall mit einer kleinen Menge einer ſtickſtoffhaltigen kohligen Subſtanz, welche das mit dem Cyan iſomere Paracyan darſtellt.

Die trocknen alkaliſchen Cyanüre können hingegen ohne Zerſetzung zum Rothglühen erhitzt werden; ſie ſchmelzen und werden beim Erkalten wieder feſt.

Die Metalloxyde der letzteren Abtheilungen bilden in Berührung mit Cyanwaſſerſtoffſäure Waſſer und ein Cyanür. Dahin gehören das Queckſilberoxyd, Silberoxyd und Palladiumoxydul.

Die meiſten Cyanüre werden durch Salzſäure zerſetzt; es entſteht gewöhnlich ein Chlorür, und Cyanwaſſerſtoffſäure wird frei. Bei überſchüſſiger Salzſäure kann man Produkte erhalten, die durch Zerſetzung der Blauſäure durch die überſchüſſige Salzſäure entſtehen, nämlich Ameiſenſäure und Ammoniak.

Die Cyanüre des Silbers, Queckſilbers und überhaupt der Metalle der letzteren Abtheilungen widerſtehen der Einwirkung verdünnter Sauerſtoffſäuren; durch Waſſerſtoffſäuren werden ſie hingegen leicht zerſetzt.

Beinahe alle Cyanüre können ſich mit dem einfachen Eiſencyanür verbinden, und damit Verbindungen bilden, die man gewöhnlich für Doppelcyanüre hält, die wir aber als Verbindungen betrachten wollen, welche, wie man weiter unten ſehen wird, ein mit dem Cyan iſomeres Radikal enthalten.

4181. Cyankalium. Das Cyankalium kann direct wie das Chlorkalium gebildet werden. Dieſer Verſuch gelingt, wenn man Kalium in überſchüſſigem Cyangas, welches in einer gekrümmten Röhre enthalten iſt, erhitzt. Die Abſorption findet unter Lichtentwicklung ſtatt.

Man kann das Cyankalium aus einer großen Zahl thieriſcher ſtickſtoffhaltiger Stoffe erhalten, wenn man dieſe bei der Rothglühhitze mit Aetzkali oder kohlenſaurem Kali zuſammen erhitzt; allein dieſes Verfahren iſt zur Darſtellung eines reinen Salzes nicht vortheilhaft. Am beſten verſchafft man ſich dasſelbe aus dem käuflichen Blutlaugenſalz. Nachdem man dieſes Salz von ſeinem Kryſtalliſationswaſſer befreit hat, bringt man es in eine Porzellanretorte oder in einen eiſernen Tiegel, und glüht es, bis daraus kein Stickſtoff mehr entweicht. Als Rückſtand erhält man Cyankalium gemengt mit vierfach Kohleneiſen. Man trennt das Cyanür vom Kohleneiſen durch Auflöſen des erſteren in der möglichſt geringſten Menge Waſſers, oder beſſer in kochendem Alkohol, worauf die Auflöſung zur Trockne verdampft wird. Auf dieſe Weiſe bekommt man es als eine kryſtalliniſche Maſſe, die ſich in trockner Form gut aufbewahren läßt, ohne Zerſetzung ſchmilzt und ſelbſt beim Schmelzen unter Luftzutritt nur eine unvollſtändige Zerſetzung erleidet.

Wenn man nach Liebig ein Gemeng von 8 Theilen ſtark getrocknetem und gepulvertem Blutlaugenſalz und 3 Theilen trock-

nem kohlenſaurem Kali in einen ſchwach rothglühend gemachten heſſiſchen Tiegel einträgt, ſo bildet ſich Cyankalium und cyanſaures Kali, wovon das erſtere vorherrſcht, und das Eiſen wird im kohlenhaltigen Zuſtande ausgeſchieden.

Wird die Temperatur gehörig beim Rothglühen erhalten, ſo hat man im Tiegel eine ruhig ſchmelzende, über dem Eiſen ſchwimmende farbloſe Maſſe, die, wenn man ſie zuvor mit einem Glasſtabe umgerührt hat, ſehr leicht ausgegoſſen werden kann, ohne daß ein Körnchen des abgeſetzten Eiſens mitfolgt. Das erhaltene Produkt kann in allen Fällen, wo die Gegenwart des cyanſauren Kalis nichts ſchadet, angewendet werden.

Das Cyankalium iſt im ganz reinen Zuſtande weiß, ſonſt aber oft gelblich; es kryſtalliſirt in Formen des regelmäßigen Syſtems, hat einen ſcharfen alkaliſchen Geſchmack und iſt ſchmelzbar. In der Glühhitze wird es bei Abſchluß der Luft nicht verändert; bei Zutritt von Luft aber abſorbirt es hierbei Sauerſtoff und verwandelt ſich in cyanſaures Kali. Die Kryſtalle des Cyankaliums ſind zerfließlich; ſeine Auflöſung zerſetzt ſich an der Luft unter Einfluß der Kohlenſäure, und entwickelt dabei den Geruch nach Blauſäure.

Die wäſſerige Auflöſung des Cyankaliums kann überhaupt nicht ohne Veränderung aufbewahrt werden, indem darin Ameiſenſäure und Ammoniak, die Zerſetzungsprodukte der Blauſäure, entſtehen. Das Cyankalium wirkt giftig. Man hat angefangen, es in der Medicin in geringer Gabe anzuwenden.

Liebig hat vor kurzem das Cyankalium als eines der kräftigſten Reductionsmittel der Chemie empfohlen.

Wirft man Metalloxyde, wie z. B. Eiſenoxyd oder Kupferoxyd in ſchmelzendes Cyankalium, ſo wird das Metall reducirt, und es bildet ſich cyanſaures Kali. Zinnoxyd und Antimonoxyd geben bei ſchwacher Rothglühhitze einen Zinn- oder Antimonkuchen, der die ganze Menge des im Oxyd vorhanden geweſenen Metalls enthält.

Man erſieht aus dieſer Eigenſchaft, daß das Cyankalium ein ſchätzbares Reagens zu Verſuchen auf trocknem Wege wird.

Alle unlöslichen Cyanüre löſen ſich in überſchüſſigem Cyankalium auf. Dieſe Eigenſchaft hat man in den Gewerben be-

nützt, um auf elektrochemiſchem Wege ein Metall mit einem anderen zu überziehen.

Man hat in neueſter Zeit die Möglichkeit der Cyanbildung unter Einfluß der Alkalien ohne Gegenwart einer ſtickſtoffhaltigen Subſtanz dargethan. Das Cyan ſcheint in dieſem Falle auf Koſten des Stickſtoffs der Luft zu entſtehen. Thomſon hat beim Glühen von 2 Theilen käuflichem kohlenſaurem Kali mit 2 Theilen Koaks oder Steinkohle und 1 Theil Eiſenfeile in einem offenen Gefäße eine beträchtliche Stickſtoffabſorption beobachtet. Wenn das Gemeng eine große Oberfläche hat, ſo bildet ſich eine ſolche Menge Cyans und folglich Cyanürs, daß dieſe Operation nach Thomſon mehr Cyanür geben würde als jene, welche in der Anwendung von Kohle und thieriſchen Stoffen beſteht. Die Operation gelingt nicht mit Holzkohle, weil dieſe zu verbrennlich iſt.

Fownes hat ſeitdem dieſen Verſuch wiederholt und denſelben durch Anwendung eines Gemenges von Zuckerkohle und reinem kohlenſaurem Kali, über welches in einer glühend gemachten Röhre Stickſtoff geleitet wurde, noch beweiſender zu machen geſucht. Nach der Operation enthält die Maſſe Cyankalium, deſſen Menge $\frac{12}{100}$ von jener der angewandten Kohle betrug. Uebrigens iſt dieſe Thatſache ſchon von Desfoſſes angegeben worden.

Dieſe Reſultate erklären die vor kurzem nachgewieſene Gegenwart des Cyankaliums im Geſtell eines ausgeblaſenen Hohofens zu Mägdeſprung. Das Produkt iſt von Bromeis unterſucht worden, welcher die Gegenwart des Cyans außer Zweifel geſetzt hat.

Eine ähnliche Beobachtung iſt vor einigen Jahren an einem Hohofen in England gemacht worden.

Aus den vorhergehenden Thatſachen ſcheint hervorzugehen, daß die Kohle unter Einfluß der Alkalien Stickſtoff aus der Luft abſorbiren und Cyan bilden könne; allein dieſe Erklärung hat ſich durch folgende Verſuche als unrichtig erwieſen.

Erdmann und Marchand haben Fownes' Verſuch wiederholt und vollkommen entwäſſertes Stickgas über ein glühendes Gemenge von reiner Kohle und reinem kohlenſaurem

Kali geleitet, aber die Bildung von Cyankalium hierbei nicht beſtätigen können.

Wöhler hat daſſelbe Reſultat erhalten und außerdem gefunden, daß zur Cyanbildung auf dieſem Wege die Gegenwart von Waſſer nothwendig ſey. Iſt das Stickgas feucht, oder wendet man bei entwäſſertem Stickgas ſtatt des kohlenſauren Kalis Kalihydrat an, ſo bildet ſich immer Cyankalium.

Aus dieſen Thatſachen wäre zu ſchließen, daß beim fraglichen Verſuch der Stickſtoff der Luft zuerſt zu Ammoniak werde. Iſt dieß einmal angenommen, ſo ergiebt ſich daraus nach den weiter unten angeführten Beobachtungen von Langlois nothwendig die Bildung des Cyans bei Berührung des Ammoniaks mit glühenden Kohlen.

Das Cyankalium enthält:

2 Atome Cyan . . .	325,0	39,88
1 Atom Kalium . .	489,9	60,12
	814,9	100,00.

4182. Cyanammonium oder Cyanwaſſerſtoff-Ammoniak (blauſaures Ammoniak). Dieſe Verbindung kann unmittelbar durch Sättigung der Blauſäure mit Ammoniak erhalten werden. Sie bildet ſich auch bei der Deſtillation ammoniakhaltiger Pruſſianüre.

Das Cyanwaſſerſtoffammoniak kann feſte Form annehmen, und kryſtalliſirt dann im regelmäßigen Syſtem; ſeine Flüchtigkeit iſt ſehr groß und jener der Blauſäure ſelbſt beinahe gleich. In der Wärme zerſetzt es ſich leicht und hinterläßt dabei eine ſtickſtoffhaltige Kohle.

Langlois hat vor kurzem dargethan, daß ſich reichlich Cyanwaſſerſtoffammoniak bildet, wenn man Ammoniakgas über glühende Kohlen leitet, bei welcher merkwürdigen und für die Induſtrie wichtigen Reaction reines Waſſerſtoffgas entweicht. Scheele hat ſchon bewieſen, daß mit Holzkohle und Kali gemengter Salmiak Cyankalium liefert, wenn das Gemenge zum Glühen erhitzt wird.

Die Formel des Cyanwaſſerſtoffammoniaks iſt

$$Cy_2\,H_2,\ Az_2\,H_6 \text{ oder } Cy_2,\ Az_2\,H_8.$$

Cyannatrium. Es wird ebenſo bereitet wie das

Cyankalium, deſſen Eigenſchaften es theilt. Es iſt in Waſſer ſehr löslich, weniger in Alkohol, und ſehr ſchwierig in regelmäßigen Kryſtallen zu erhalten, weil die eingedampfte Auflöſung gewöhnlich zu einer Maſſe geſteht.

Cyanmagneſium. Cy_2 Mg. Es entſteht durch Auflöſung von Magneſiahydrat in Cyanwaſſerſtoffſäure. In feſter Form kennt man es nicht, weil es während des Abdampfens durch die Wärme und durch die Kohlenſäure der Luft zerſetzt wird.

Cyancalcium. Cy_2 Ca. Es wird durch Sättigung der Blauſäure durch Kalkhydrat erhalten. Beim Eindampfen zerſetzt es ſich in kohlenſauren Kalk und Ammoniak, weßhalb es in feſter Form unbekannt iſt.

Cyanbaryum. Man bereitet es entweder durch Glühen des Baryumeiſencyanürs in einer Retorte, oder durch Sättigung der Blauſäure mit Baryt. Dieſes Salz iſt wenig löslich in Waſſer; es reagirt alkaliſch, und die Auflöſung überzieht ſich in Folge der Zerſetzung durch die Kohlenſäure der Luft mit einem Häutchen.

Mangancyanür. Cy_2 Mn. Man erhält es durch Präcipitation eines Manganoxydulſalzes durch Cyankalium. Der Niederſchlag iſt graulichgelb, unlöslich in Waſſer, löslich in einem Ueberſchuß von Cyankalium und unter Entwicklung von Cyanwaſſerſtoffſäure zerſetzbar durch Säuren. An der Luft färbt er ſich ſehr ſchnell braun.

Cyanzink. Cy_2 Zn. Es iſt weiß und unauflöslich; wird es getrocknet und der Deſtillation unterworfen, ſo gibt es einen Rückſtand von Kohlenzink. Das Cyanzink bildet mit Cyankalium und Cyannatrium auflösliche Doppelcyanüre, wovon das erſtere in anſehnlichen Octaëdern kryſtalliſirt und aus Cy_2 Kl, Cy_2 Zn beſteht, während die Natriumverbindung nach Rammelsberg Cy_2 Na, 2 Cy_2 Zn + 5 Aq zur Formel hat und in Geſtalt glänzend weißer Blättchen kryſtalliſirt.

Cyankadmium. Cy_2 Kd. Dieſe auflösliche Verbindung wird durch Auflöſen von Kadmiumoxydhydrat in Blauſäure und Verdampfen der Auflöſung in undeutlichen weißen, an der Luft unveränderlichen, in der Hitze zerſtörbaren Kryſtallen erhalten.

Das Cyankadmium bildet mit Cyankalium eine Doppelverbindung, welche durch Vermiſchen der Auflöſungen von eſſig-

ſaurem Kadmiumoxyd und Cyankalium und Eindampfen in Octaëdern erhalten wird. Dieſelbe beſteht nach Rammelsberg aus $Cy_2 Kl$, $Cy_2 Kd$.

Cyannickel. $Cy_2 Ni$. Es wird durch Fällung von eſſigſaurem Nickeloxyd mit Blauſäure als hellgrünes Hydrat erhalten, welches beim Trocknen dunkelgrün wird. Beim Erhitzen über 100° entweicht daraus das Waſſer, und es bleibt gelbbraunes Nickelcyanür zurück, welches beim ſtärkeren Erhitzen unter lebhafter Feuererſcheinung in Stickgas, Cyangas und kohlenhaltiges Nickel zerſetzt wird.

Das Nickelcyanür verbindet ſich ſowohl mit Cyankalium als auch mit Cyannatrium zu auflöslichen, kryſtalliſirbaren, rothgelben Doppelcyanüren, welche Kryſtallwaſſer enthalten.

Cyankobalt. $Cy_2 Co$. Es wird wie das Cyanzink und Cyannickel durch Fällung von eſſigſaurem Kobaltoxyd mit Cyanwaſſerſtoffſäure dargeſtellt. Getrocknet iſt es ein zimmtbraunes Pulver, welches bei einer Temperatur über 100° 32,56 Proc. oder 3 Atome Waſſer verliert und eine lebhaft blaue Farbe annimmt. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt es mit vielem Glanze und hinterläßt Kohlenſtoffkobat, als ſchwarze poröſe Maſſe.

4183. Eiſencyanür. $Cy_2 Fe$. Um dieſe Verbindung im reinen Zuſtande zu erhalten, übergießt man friſch präcipitirtes und gut ausgewaſchenes Berlinerblau mit Waſſer, welches man vorher mit Schwefelwaſſerſtoffgas geſättiget hat, und läßt das Gemeng einige Tage lang in einem gut verſchloſſenen Gefäße ſtehen.

Man erhält eine weiße Maſſe, und die Flüſſigkeit enthält Cyanwaſſerſtoffſäure.

Das Eiſencyanür bildet ſich ebenfalls beim gelinden Erhitzen des Cyaneiſenammoniums in einer Retorte, ſo lange bis ſich kein Cyanammonium mehr ſublimirt, worauf es als ein graugelbes Pulver zurückbleibt, welches, wenn die Luft nicht ganz abgeſchloſſen war, etwas grünlich wird. Das auf dieſe Weiſe bereitete Eiſencyanür kann aufbewahrt werden, ohne ſich in Berlinerblau zu verwandeln.

Eiſencyanid. Dieſe Verbindung hat man bis jetzt nur im aufgelösten Zuſtande erhalten. Man bekommt ſie, wenn

man in eine Auflöſung von rothem Kaliumeiſencyanid eine Auflöſung von Fluorkieſeleiſen gießt, bis alles Kalium als Kieſelfluorkalium abgeſchieden iſt. Das Eiſencyanid bleibt als eine dunkelbraungelbe Flüſſigkeit von zuſammenziehendem Geſchmack; dieſelbe concentrirt ſich allmählig durch freiwilliges Verdampfen, wird aber beim Trocknen blau und verwandelt ſich faſt ganz in Berlinerblau. Das Eiſencyanid kann alſo auf dieſe Weiſe nicht im reinen Zuſtande erhalten werden.

Nach Poſſelt kann man das Eiſencyanid in Verbindung mit Waſſer nach folgendem Verfahren darſtellen: Man kocht eine Auflöſung der Ferridcyanwaſſerſtoffſäure, $H_6\,Cy_6, Fe_2\,Cy_6$ (Waſſerſtoffeiſencyanid nach Berzelius). Es entweicht Cyanwaſſerſtoffſäure und gleichzeitig ſcheidet ſich ein ſchön dunkelgrünes Pulver ab, welches ſo fein iſt, daß es leicht durch das Filtrum geht.

Dieſe Verbindung erträgt eine Temperatur von 200° ohne Zerſetzung; aber bei etwas höherer Temperatur verliert ſie Cyan und verwandelt ſich in Berlinerblau.

Dieſes Eiſencyanid hat zur Formel:

$$Fe_2\,Cy_6 + 3\,H_2\,O.$$

Die auf dieſe Weiſe erhaltene Verbindung iſt ohne Zweifel eine iſomere Modifikation des nach der vorhergehenden Methode dargeſtellten löslichen Eiſencyanids.

Eiſencyanür-Cyanid. Dieſe von Pelouze entdeckte Cyanverbindung hat zur Formel:

$$Cy_6\,Fe_2 + Cy_2\,Fe + 4\,H_2\,O.$$

Dieſelbe entſpricht daher dem magnetiſchen Eiſenoxydul-Oxyd.

Um ſie zu erhalten, leitet man einen Ueberſchuß von Chlorgas in eine Auflöſung von gelbem oder rothem Cyaneiſenkalium, wodurch ſich die Flüſſigkeit weinroth färbt und einen durchdringenden Geruch annimmt, der außer Chlor die Gegenwart von Chlorcyan und Blauſäure erkennen läßt.

Wird die Flüſſigkeit zum Kochen erhitzt, ſo ſcheidet ſie ein grünes Pulver aus, welches das neue Cyaneiſenhydrat mit einer veränderlichen Menge Eiſenoxyd gemengt enthält; dieſes grüne Pulver wird an der Luft nach und nach blau und ver-

wandelt ſich in Berlinerblau; bei 180° verliert es Cyan und wird ſchön purpurblau.

Um dieſen beim Kochen der Flüſſigkeit entſtandenen Niederſchlag zu reinigen, kocht man ihn mit dem zehnfachen Gewicht concentrirter Salzſäure, welche das Eiſenoxyd auflöst und das Berlinerblau zerſtört.

Der grüne gewaſchene und getrocknete Rückſtand ſtellt das neue Cyaneiſenhydrat dar. Daſſelbe iſt beſtändiger als das Berlinerblau; Salzſäure und Chlor greifen es nur mit außerordentlicher Schwierigkeit an.

Kupfercyanür. $Cy_2\,Cu_2$. Es entſteht durch Behandlung von Kupferchlorür oder Kupferoxydulhydrat mit Blauſäure. Es iſt weiß und bildet mit Ammoniak eine farbloſe Auflöſung.

Kupfercyanid. $Cy_2\,Cu$. Man erhält es, wenn Kupferoxydhydrat mit Cyanwaſſerſtoffſäure übergoſſen wird. Auch das kohlenſaure Kupferoxyd wird von der Cyanwaſſerſtoffſäure zerſetzt. Die Verbindung iſt pulverig, hochgelb, unlöslich in Waſſer, löslich in Salzſäure, aus welcher Löſung es durch Waſſer wieder präcipitirt wird.

Das Kupfercyanid hat wenig Beſtändigkeit; ſchon nach einigen Minuten verändert es unter der Flüſſigkeit ſeine Farbe, wird hellgrün und kryſtalliniſch, indem ſich zugleich eine anſehnliche Menge Cyangas aus der Flüſſigkeit entwickelt. Das Kupfercyanid wird dadurch in Kupfercyanür-Cyanid verwandelt, welches nach Rammelsberg $Cy_2\,Cu_2 + Cy_2\,Cu + 5\,H_2\,O$ zur Formel hat. Dieſe Verbindung ſtellt ſehr kleine, prismatiſche, durchſichtige und ſtarkglänzende Kryſtalle dar, welche bei 100° Cyangas und Waſſer verlieren und ſich ſchon bei dieſer Temperatur mit Beibehalt ihrer Form in reines Kupfercyanür verwandeln. Salzſäure entfärbt ſie, entwickelt daraus Blauſäure und löst ſie in der Wärme vollkommen auf, aus welcher Auflöſung durch Aetzkali ein Gemeng von Kupferoxydul und Oxyd gefällt wird. Salpeterſäure wirkt ähnlich, verwandelt aber alles Kupfer in Oxyd. Ammoniak löst einen Theil der Verbindung auf, färbt ſich blau, ertheilt aber auch dem Ungelösten dieſe Farbe. Auch reines Kali, wenn es mit dem Salze geſchüttelt wird, nimmt eine blaue Farbe an; beim Ko-

chen entfärbt ſich die filtrirte Flüſſigkeit und ſcheidet ſchwarzes Kupferoxyd aus.

Wird ſalpeterſaures Kupferoxyd mit Cyanammonium vermiſcht, ſo entſteht unter Entwicklung von Cyangas ein lebhaft gelbgrüner Niederſchlag, der beim vorſichtigen Trocknen ſeine Farbe nicht verändert, aber im friſch gefällten Zuſtande beim Kochen mit Waſſer iſabellgelb wird.

Von den Verbindungen des Cyans mit Kupfer iſt nur das Cyanür fähig, ſich mit anderen Cyanmetallen zu verbinden, weßhalb das Cyanid und Cyanür-Cyanid, wenn ſie mit einer Auflöſung von Cyankalium übergoſſen werden, unter lebhafter Cyangasentwicklung zu Cyanür reducirt werden.

Die Auflöſung der Verbindung des Kupfercyanürs mit Cyankalium iſt im hohen Grade geeignet, das Eiſen mittelſt einer gehörigen galvaniſchen Wirkung glänzend und feſt zu überkupfern.

Wird eine Auflöſung von Kupfercyanür in überſchüſſigem Cyankalium eingedampft, ſo erhält man zuerſt eine Doppelverbindung in farbloſen prismatiſchen, oft nadelförmig verlängerten oder blattartig dünn erſcheinenden Kryſtallen, und bei fernerem Abdampfen ein Salz in farbloſen Rhomboëdern. Erſtere Verbindung beſteht nach Rammelsberg aus gleichen Atomen Kupfercyanür und Cyankalium, weßhalb ſeine Formel $Cy_2 Cu_2 + Cy_2 Kl$ iſt, letztere Verbindung hingegen enthält auf 1 Atom Kupfercyanür 3 Atome Cyankalium und hat daher zur Formel: $Cy_2 Cu_2 + 3 Cy_2 Kl$. *)

Cyanblei. $Cy_2 Pb$. Es wird als weißes in Waſſer unauflösliches Pulver niedergeſchlagen. Bei der Deſtillation gibt es Stickgas und hinterläßt pyrophoriſches Kohlenblei.

*) Beim Vermiſchen einer Auflöſung von neutralem eſſigſauren Kupferoxyd mit Cyankalium, ſo lange bis der anfangs entſtandene Niederſchlag unter Cyanentwicklung wieder aufgelöst war, hat Rammelsberg die Flüſſigkeit gewöhnlich eine purpurrothe Farbe annehmen geſehen, die jedoch bei Zuſatz von mehr Cyankalium und beim Erwärmen wieder verſchwand (Pogg. Annal. XLII, 124). Dieſelbe Erſcheinung hat Meillet (Journ. de Pharm. et de Chim. III, 445) beim Auflöſen von kohlenſaurem Kupferoxyd in Cyanbaryum beobachtet, und will gefunden haben, daß dieſelbe von der Bildung von Murexid oder purpurſaurem Ammoniak herrühre. Dieſe Reaction verdient eine genauere Unterſuchung.

D. Ueberſ.

4184. Cyanqueckſilber. $Cy_2\,Hg$. Wird Queckſilberoxydul mit Cyanwaſſerſtoffſäure übergoſſen, ſo bildet ſich Queckſilbercyanid und die Hälfte des Queckſilbers wird metalliſch ausgeſchieden.

Nimmt man aber Queckſilberoxyd und Cyanwaſſerſtoffſäure, ſo entſteht unter Freiwerden von Wärme und unter gleichzeitiger Waſſerbildung reines Queckſilbercyanid. Dieſer Körper wird von den Chemikern häufig zur Darſtellung des Cyans benützt.

Man bereitet das Cyanqueckſilber gewöhnlich auf folgende Art: Man kocht 2 Theile fein gepulvertes Berlinerblau von guter Qualität mit 1 Theil rothem Queckſilberoxyd und 8 Theilen Waſſer, bis das Gemeng eine hellbraune Farbe angenommen hat. Hierauf filtrirt man und dampft die Flüſſigkeit bis zum Kryſtalliſationspunkt ein. Bei dieſem Prozeſſe vertauſchen das Queckſilber und das Eiſen untereinander das Cyan und den Sauerſtoff; das Eiſen oxydirt ſich auf Koſten des Queckſilberoxydes und tritt dieſem ſein Cyan ab. Die filtrirte Flüſſigkeit, welche das Cyanqueckſilber enthält, iſt jedoch nicht ganz eiſenfrei. Man muß ſie mit etwas Queckſilberoxyd digeriren, wodurch das aufgelöst gebliebene Eiſenoxyd präcipitirt und dafür Queckſilberoxyd aufgelöst wird. Hierauf filtrirt man die Flüſſigkeit und leitet unter Umrühren Schwefelwaſſerſtoffgas hinein, bis ſie nach Blauſäure zu riechen anfängt, und dieſer Geruch beim Schütteln nicht wieder verſchwindet, worauf man filtrirt und kryſtalliſiren läßt.

Winckler macht ein Gemeng von 15 Theilen gepulvertem Blutlaugenſalz mit 13 Theilen concentrirter Schwefelſäure und 100 Theilen Waſſer, und deſtillirt daſſelbe bis zur Trockne, nachdem er in der Vorlage 30 Theile Waſſer vorgeſchlagen hat. Ein Theil der deſtillirten Blauſäure wird bei Seite gethan, und die übrige mit fein zerriebenem Queckſilberoxyd gemengt und damit geſchüttelt, bis der Geruch nach Blauſäure ganz verſchwunden iſt. Nach dem Abgießen ſetzt man zur Flüſſigkeit den bei Seite geſtellten Theil der Blauſäure, um das etwa gebildete Oxycyanid ganz in Cyanid zu verwandeln. Auf dieſe Weiſe bekommt man 12 Theile Cyanqueckſilber, und behandelt man den Rückſtand in der Retorte mit Waſſer, ſo kann man daraus noch 5 Theile reines Berlinerblau erhalten.

Man kann das Cyanqueckſilber auch noch nach folgendem ſehr einfachen Verfahren bereiten: 2 Theile Blutlaugenſalz werden in 15 Theilen kochenden Waſſers gelöst und 3 Theile trockenes ſchwefelſaures Queckſilberoxyd zugeſetzt, worauf man kochen läßt und die kochende Flüſſigkeit filtrirt; beim Erkalten kryſtalliſirt das Cyanqueckſilber heraus.

Bei dieſer Reaction zerſetzen ſich die 2 Atome Cyankaliums im Blutlaugenſalze bei Gegenwart von 2 Atomen ſchwefelſauren Queckſilberoxyds in Cyanqueckſilber und ſchwefelſaures Kali; das Cyaneiſen aber wird ausgeſchieden.

Das Cyanqueckſilber kryſtalliſirt in rechtwinkligen vierſeitigen Prismen, die bald durchſichtig, bald undurchſichtig ſind und kein Kryſtallwaſſer enthalten. Beim Erhitzen wird es, wenn es gut getrocknet iſt, in Cyan und Queckſilber zerſetzt. In Alkohol iſt es wenig löslich, aber es löst ſich leicht in Waſſer, beſonders in kochendem. Es hat ganz den Geſchmack der Queckſilberſalze; innerlich genommen, bringt es auch dieſelben giftigen Wirkungen hervor.

Füllt man eine Glocke über Queckſilber mit Cyanwaſſerſtoffdampf, den man vorher zur Vermeidung einer zu heftigen Wirkung mit einem anderen Gas verdünnt hat, und bringt hierauf etwas Queckſilberoxyd in die Glocke, ſo verwandelt ſich das Queckſilber ſogleich in Cyanid, und es bildet ſich Waſſer, welches an den Wänden der Glocke herunterläuft.

Die Verwandtſchaft des Cyans zum Queckſilber iſt ſo ſtark, daß das Queckſilberoxyd alle Cyanmetalle, ſogar das Cyankalium zerſetzt und Aetzkali in Freiheit ſetzt. Mit Ausnahme des Schwefelwaſſerſtoffs, der Salzſäure und Jodwaſſerſtoffſäure zerſetzt keine Säure das Cyanqueckſilber. Von der Salpeterſäure wird es ohne Zerſetzung aufgelöst. Wird es mit concentrirter Schwefelſäure übergoſſen, ſo ſchwillt es an und verwandelt ſich in eine kleiſterähnliche Maſſe, welche ſchwach nach Blauſäure riecht und beim Erhitzen ſchwefelſaures Queckſilberoxyd bildet, während das Cyan auf Koſten der Säure unter Entſtehung von Ammoniak, ſchwefliger Säure und kohlenſaurem Gas zerſetzt wird. *)

*) Auch vom Chlor wird das Cyanqueckſilber zerſetzt, aber unter Einfluß des Lichtes

Das Cyanqueckſilber löst mit Hülfe des kochenden Waſſers eine große Menge Queckſilberoxyd auf und verwandelt ſich ſo in Oxycyanid. Dieſer Körper iſt in Waſſer leichter löslich als das Cyanid, kryſtalliſirt ſchwieriger und bildet kleine nadelförmige Kryſtalle. Bei der Deſtillation gibt er Blauſäure, Waſſer, Cyanammonium und kohlenſaures Gas.

Nach Kühn iſt die Formel für dieſe Verbindung $Cy_2\ Hg + 3\ HgO$. Nach Johnſton kann auch noch eine andere Verbindung erhalten werden, welche $Cy_2\ Hg + HgO$ zur Formel hat. Dieſer Körper verpufft in der Hitze und iſt viel weniger löslich als das Cyanqueckſilber.

Das Cyanqueckſilber bildet mit Cyankalium eine auflösliche Doppelverbindung, welche in regulären Octaëdern kryſtalliſirt und nach Rammelsberg $Cy_2\ KI + Cy_2\ Hg$ zur Formel hat.

Ammoniakgas wird vom Cyanqueckſilber abſorbirt, wodurch eine in Waſſer lösliche Verbindung entſteht, die an der Luft und beim gelinden Erhitzen das Ammoniak wieder fahren läßt.

---

auf eine andere Weiſe als im Dunkeln, wo ſich bekanntlich daraus Cyanchlorid bildet. Setzt man mit Chlorgas gefüllte Flaſchen mit einer geſättigten, ſiedend heißen Löſung von Cyanqueckſilber den Sonnenſtrahlen aus, ſo bildet ſich eine gelbe ölige Flüſſigkeit, welche ſchwerer als Waſſer und in dieſem unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether iſt. Dieſe Flüſſigkeit hat einen außerordentlich ſtarken, reizenden Geruch, ruft Thränenfluß im hohen Grade hervor; ihr Geſchmack iſt ſehr ätzend; ſie brennt mit rother Flamme. Feucht oder trocken ſetzt ſie mit der Zeit Kryſtalle von Faradays Kohlenſesquichlorür ab und entfärbt ſich zum Theil. Die Zuſammenſetzung dieſes Körpers kann nach Bouis ausgedrückt werden durch die Formel: $C_{16}\ Az_8\ Ch_{16}$, $C_8\ Ch_{12}$. Die Bildung des erſten Gliedes dieſer Formel läßt ſich durch Vereinigung der Elemente des Cyans mit überſchüſſigem Chlor erklären; die Bildung des zweiten Gliedes findet aus dem erſten ſtatt, indem ein Atom deſſelben unter Einfluß des Waſſers in Kohlenſäure, Stickſtoff, Salmiak, der durch überſchüſſiges Chlor ſich in Salzſäure und Stickſtoff verwandelt, und in Kohlenchlorid zerſetzt wird, welches ſich mit dem erſten Glied zu einer mehr beſtändigen Verbindung vereiniget ($C_{16}\ Az_8\ Ch_{16} + H_{16}\ O_8 = C_8\ O_8 + Az_4\ Ch_4\ H_{16} + Az_4 + C_8\ Ch_{12}$). In der Hitze wird dieſe gelbe ölige Flüſſigkeit unter Abſcheidung von Kohlenchlorid und Entwicklung von Stickſtoff in eine farbloſe Flüſſigkeit verwandelt, welche beſteht aus: $C_{16}\ Az_8\ Ch_8 + 3\ C_8\ Ch_{12}$. Die Salpeterſäure endlich wirkt auf die gelbe Flüſſigkeit oxydirend und gibt ein mehr reizendes und ätzendes Produkt als die vorhergehenden. Die Formel deſſelben iſt: $C_{16}\ Az_8\ Ch_{18}\ O_4$, $C_8\ Ch_{12}$. (Bouis, compt. rend. XXI, 226; auch Journ. f. prakt. Chem. XXXVII, 278.)

D. Ueberſ.

4185. Cyanſilber. Cy_2 Ag. Man erhält es, wenn man Cyanwaſſerſtoffſäure in eine Auflöſung von ſalpeterſaurem Silberoxyd gießt. Das Cyanſilber wird dabei als ein weißes Pulver niedergeſchlagen, welches in Waſſer unlöslich iſt und ſich ſelbſt in Salpeterſäure und Schwefelſäure nur löst, wenn dieſe concentrirt und ſtark erhitzt ſind. Von Salzſäure wird es leicht zerſetzt, ebenſo durch Schwefelwaſſerſtoff und deſſen Salze. Die Alkalien zerſetzen es nicht, aber es löst ſich leicht in Ammoniak auf. In der Glühhitze wird es zerlegt, und gibt, wenn es gut getrocknet iſt, Silber und Cyan; enthält es aber Waſſer, ſo entweicht daraus Blauſäure und Cyan, während mit Kohle gemengtes Silber zurückbleibt. Nach Thaulow beſteht der Rückſtand vom Glühen des trocknen Cyanſilbers aus Paracyanſilber.

Gießt man Cyanwaſſerſtoffſäure auf Silberoxyd, ſo entſteht ſogleich Cyanſilber und Waſſer, und es findet dabei eine ſolche Wärmeentwicklung ſtatt, daß die Maſſe ins Glühen kommt und die überſchüſſige Blauſäure ſich entzündet.

Das Cyanſilber bildet, wenn es mit alkaliſchen Cyanüren behandelt wird, mit dieſen farbloſe, geruchloſe und ſehr unangenehm ſchmeckende, in Waſſer lösliche Doppelcyanüre, in deren Auflöſungen weder durch auflösliche Chlorüre, noch durch ätzende Alkalien, wohl aber durch jene Säuren Niederſchläge entſtehen, die das gelbe Cyaneiſenkalium zu zerſetzen vermögen. Sie ſind unauflöslich in Alkohol, der ſie aus ihrer wäſſerigen Löſung präcipitirt. Durch die Kohlenſäure der Luft werden ſie nicht verändert. Das Kaliumſilbercyanür bildet reguläre Octaëder, deren Seitenflächen oft treppenförmig vertieft ſind. Bei ſchnellerem Abdampfen ſeiner Löſung erſcheint es in federförmig geſtreiften Blättchen. Die Formel dieſes Salzes iſt Cy_2 Ag + Cy_2 Kl.. Vermiſcht man ſeine Auflöſung mit den Auflöſungen neutraler Metallſalze, ſo wird das Cyanſilber in Verbindung mit dem Cyanür des zugeſetzten Metalles präcipitirt. So hat der mit eſſigſaurem Bleioxyd erhaltene Niederſchlag zur Formel: Cy_2 Ag + Cy_2 Pb. *).

*) Meillet (Journ. de Pharm. et de Chim. III, 446) will eine lösliche

In neueſter Zeit iſt die Auflöſung des Cyanſilbers in Cyankalium in den Händen der Herren Ruolz und Elkington die Baſis einer neuen Kunſt geworden. Sie wird nämlich zum Verſilbern aller Metalle, die man überſilbert zu haben wünſcht, gebraucht.

Palladiumcyanür. $Cy_2\,Pd$. Das Palladium wird aus ſeinen neutralen Auflöſungen durch Cyanqueckſilber präcipitirt, was ein ſicheres Mittel iſt, dieſes Metall von anderen Körpern zu trennen. Man erhält ſogar Palladiumcyanür, wenn man Palladiumoxydul mit Cyanqueckſilber kocht. Hat man aber eine Auflöſung von Palladium, die nur wenig Metall enthält, ſo trübt ſich die Flüſſigkeit nur langſam und gibt einen hellen Niederſchlag, der beim Trocknen graulich wird. Beim Glühen wird das Palladiumcyanür zerſetzt und hinterläßt metalliſches Palladium.

Iſt die Auflöſung des Palladiumſalzes ſauer, ſo erhält man gar keinen Niederſchlag. Iſt ſie kupferhaltig, ſo wird der Niederſchlag beim Trocknen grünlich, und es iſt dann nicht möglich das Palladium durch Präcipitation mit Cyanqueckſilber vom Kupfer zu befreien.

Man erhält, wenn man eine Auflöſung von Cyanqueckſilber auf fein gepulvertes Kaliumpalladiumchlorid gießt und das Gemeng umrührt, ein anderes Cyanpalladium, nämlich das blaßrothe Cyanid, welches ſich aber bald zerſetzt und rein weiß wird, während die Flüſſigkeit den Geruch nach Blauſäure annimmt.

Wird das Palladiumcyanür in Cyankaliumlöſung aufgelöst, ſo erhält man beim Verdampfen ein Kaliumpalladiumcyanür in farbloſen durchſichtigen Blättchen, welche ſich an der Luft nicht verändern und nach Rammelsberg $Cy_2\,Kl + Cy_2\,Pd + H_2O$ zur Formel haben. Bisweilen erhält man ſtatt dieſes Salzes ein anderes in prismatiſchen Kryſtallen, welche ſehr bald ver-

---

Verbindung von Cyanſilber mit Cyanwaſſerſtoffſäure durch Auflöſung von Cyanſilber in Cyanbaryumlöſung und Präcipitation des Baryts durch Schwefelſäure erhalten haben. Dieſelbe ſoll gelb und ziemlich beſtändig ſein, ſchwach nach Blauſäure riechen, ſich ſehr gut mit den reinen Alkalien, ſchwieriger aber mit den kohlenſauren Salzen verbinden. D. Ueberſ.

wittern und ſich von dem obigen dadurch unterſcheiden, daß ſie 3 Atome Waſſer enthalten.

Cyanverbindungen des Goldes. Beim Vermiſchen von Goldchloridlöſung mit einer Auflöſung von Cyankalium bildet ſich Goldcyanid, welches mit dem Cyankalium ein auflösliches Doppelſalz bildet, das von Ruolz und Elkington zur galvaniſchen Vergoldung benützt worden iſt.

Die Verbindungen des Goldes mit Cyan und jene der Goldcyanüre mit den alkaliſchen Cyanüren ſind in neuerer Zeit von Himly ſtudirt worden, der über dieſen Gegenſtand intereſſante Verſuche bekannt gemacht hat.

Goldcyanür. $Cy_2\,Au_2$. Man erhält es durch Behandlung einer Auflöſung des Kaliumgoldcyanürs, $Kl_2\,Cy_2 + Au_2\,Cy_2$, deſſen Darſtellung weiter unten beſchrieben iſt, mit Salzſäure; man erwärmt das Gemiſch im Waſſerbade, wobei ſich ſchön canariengelbe kryſtalliniſche Körner nach und nach aus der Auflöſung abſcheiden. Verdampft man bis zur Trockne, ſo entwickelt ſich zuletzt Cyanwaſſerſtoffſäure, und es bleibt ein Gemeng von Goldcyanür und Chlorkalium zurück, welches, wenn es mit Waſſer ausgezogen wird, das reine Goldcyanür liefert. Dieſes iſt ein gelbes kryſtalliniſches, in Waſſer, Alkohol und Aether unauflösliches Pulver; von den ſtärkſten Säuren wird daſſelbe weder verändert, noch aufgelöst; Kalilauge verändert es in der Kälte nicht; auch vom Schwefelwaſſerſtoff wird es nicht zerſetzt, vom Schwefelwaſſerſtoffammoniak dagegen aufgelöst.

Die Doppelverbindung von Goldcyanür und Cyankalium iſt von Himly durch Behandlung des Knallgoldes mit einer heißen Auflöſung des Cyankaliums erhalten worden. Für 7 Theile in Königswaſſer aufgelösten und durch Fällen mit Ammoniak in Knallgold verwandelten Goldes bedarf man 6 Theile Cyankaliums. Es entſteht unter Ammoniakentwicklung eine farbloſe Auflöſung, aus welcher beim Erkalten die Doppelverbindung in ſehr großen, farbloſen, zuſammengewachſenen prismatiſchen Kryſtallen herauskryſtalliſirt. Man reiniget ſie durch Umkryſtalliſiren. Die Formel dieſer Verbindung iſt:

$$Cy_2\,Au_2 + Cy_2\,Kl.$$

Wird eine geſättigte Löſung von Kaliumgoldcyanür mit einer ebenfalls geſättigten Löſung von ſchwefelſaurem Ammoniak vermiſcht, und dann eine hinreichende Menge abſoluten Alkohols hinzugeſetzt, um das gebildete ſchwefelſaure Kali und das überſchüſſig zugeſetzte ſchwefelſaure Ammoniak zu präcipitiren, ſo bleibt eine Verbindung von Goldcyanür mit Cyanammonium aufgelöst, und kann durch Verdunſtung des Alkohols als eine weiße Salzkruſte erhalten werden. Die Formel des Ammoniumgoldcyanürs iſt:

$$Cy_2\ Au_2 + Cy,\ Az_2\ H_8.$$

Goldcyanid. Man bekommt es, wenn man die Doppelverbindung von Cyanſilber und Goldcyanid mit einer zur völligen Zerſetzung nicht hinreichenden Menge verdünnter Salzſäure behandelt, wodurch das Cyanſilber in Chlorſilber verwandelt wird. Man verdampft die Flüſſigkeit neben Schwefelſäure und Aetzkalk im luftleeren Raume, und behandelt den Rückſtand mit wäſſerigem Alkohol, welcher beim Verdampfen das aufgelöste Goldcyanid in farbloſen tafelförmigen Kryſtallen, welche 16,2 Procent Waſſer enthalten, abſetzt. Dieſe Kryſtalle haben zur Formel:

$$Cy_6\ Au_2 + 6\ H_2\ O.$$

Bei 50 ° C. ſchmelzen ſie in ihrem Kryſtallwaſſer.

Die Verbindung des Goldcyanids mit Cyankalium wird erhalten, wenn eine concentrirte Auflöſung von Goldchlorid tropfenweiſe in eine concentrirte und heiße Auflöſung von Cyankalium gegoſſen wird. Bei richtigem Verhältniſſe (von 35 Theilen in Chlorid verwandelten Goldes auf 46 Theile Cyankaliums) entfärbt ſich die Flüſſigkeit, und man erhält beim Erkalten große weiße Tafeln, die man durch Umkryſtalliſiren reiniget.

Die Kryſtalle des Kaliumgoldcyanids enthalten 3,7 Proc. Waſſer und verwittern im luftleeren Raume; ihre Formel iſt:

$$2\ (Kl\ Cy_2 + Au_2\ Cy_6) + 3\ H_2\ O.$$

Das Ammoniumgoldcyanid wird bereitet durch Auflöſen von Goldoxydhydrat in Cyanammonium bei gelinder Wärme, wobei ſich Ammoniak entwickelt. Dampft man die waſſerklare filtrirte Auflöſung im Waſſerbade ein und zieht den roſtgelben Rückſtand mit Waſſer aus, ſo bekommt man bei freiwilliger Verdunſtung der filtrirten Flüſſigkeit die Doppelverbin-

dung in großen vier- und ſechsſeitigen Tafeln, welche 5,2 Proc. Waſſer enthalten. Die Formel dieſer Verbindung iſt:

$$Az_2\ H_8,\ Cy_2 + Au_2\ Cy_6 + 2\ H_2\ O.$$

Die Verbindung von Goldcyanid mit Cyanſilber erhält man durch Präcipitation der Auflöſung des Kaliumgoldcyanids durch neutrales ſalpeterſaures Silberoxyd. Der weiße käſige, am Lichte ſich dunkler färbende Niederſchlag iſt unlöslich in Waſſer und Salpeterſäure, aber löslich in Ammoniak. Eine Analyſe deſſelben iſt nicht gemacht worden.

Platincyanür. Cy_2 Pt. Dieſe Verbindung wird nach Döbereiner beim Erhitzen des weiter unten beſchriebenen Queckſilberplatinfulminürs (Queckſilber-Platincyanürs) als grünlichgelbes, in Säuren und Alkalien unauflösliches Pulver erhalten, welches brennbar iſt und beim Glühen an der Luft reines Platin zurückläßt.

Das Platincyanür ſcheint in Berührung mit Cyankalium kein den vorhergehenden Verbindungen analoges Doppelcyanür zu bilden. Es iſt wahrſcheinlich, daß in dieſem Falle eine dem gelben Cyaneiſenkalium analoge Verbindung entſtehe, welche anſtatt des Eiſens Platin enthalten würde. *)

4186. Die einfachen Cyanüre beſitzen die Eigenſchaft, mit den metalliſchen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen verſchiedene und zahlreiche Doppelverbindungen zu bilden. Sie laſſen ſich ebenfalls gut mit den hydrobromſauren organiſchen Baſen vereinigen; ferners gehen ſie auch mit den Salzen der eigentlichen Sauerſtoffſäuren ähnliche Verbindungen ein. Ein gründliches Studium dieſer Doppelverbindungen ſowohl in Beziehung auf ihre Formeln als auch in jener auf ihre Kryſtallformen würde zum Reſultat haben, die weſentlichen Beziehungen zwiſchen den binären Verbindungen und den Salzen aufzuklären, und würde ſchätzbare Beweisgründe zur Erörterung der Theorie der Salze geben, welche die Chemiker in ſo hohem Grade beſchäftiget und welche deren Meinung zwiſchen der Theorie von Lavoiſier und jener von Davy noch immer ſchwebend läßt. Man findet in dieſen Verbindungen verſchiedene Mittel zum

---

*) Das Kaliumplatincyanür der andern Chemiker iſt vom Verfaſſer weiter unten unter dem Namen Kaliumplatinfulminür beſchrieben. D. Ueberſ.

Beweiſe, ob ein Chlorür durch ein eigentliches (Sauerſtoff-) Salz erſetzt werden könne oder nicht.

Cyanqueckſilber mit Chlorkalium entſteht nach Desfoſſes durch Auflöſung von 1 Theil Cyankalium und 3 Theilen Queckſilberchlorid in Waſſer und Verdampfen der Auflöſung zur Kryſtalliſation. Auch kann es unmittelbar durch Vermiſchung von Cyanqueckſilber und Chlorkalium erhalten werden. Dieſe Verbindung, welche in kleinen Blättchen kryſtalliſirt, iſt gewöhnlich mit einem gleichzeitig ſich bildenden, aus Cyanqueckſilber und ameiſenſaurem Kali beſtehenden Doppelſalze gemengt. Ihre Formel iſt $Hg\ Cy_2 + Kl\ Ch_2 + H_2\ O$.

Cyanqueckſilber mit Bromkalium. Gießt man in eine Auflöſung von Cyanqueckſilber eine Auflöſung von Bromkalium, ſo bildet ſich ſogleich eine Menge weißer perlmutterglänzender Schuppen.

Dieſes Doppelſalz iſt löslich in Waſſer und Alkohol, und zwar leichter in der Wärme als in der Kälte; es enthält 8,74 Proc. Kryſtalliſationswaſſer; ſein Geſchmack iſt wie jener der übrigen auflöslichen Queckſilberſalze.

Wird ſeine Auflöſung mit Salzen der organiſchen Baſen vermiſcht, ſo entſtehen Niederſchläge, welche eine hydrobromſaure organiſche Baſis und Cyanqueckſilber enthalten.

Schwefelkalium und Queckſilberoxydulſalze zerſetzen es in Schwefelqueckſilber und Queckſilberbromür.

Verdünnte Salpeterſäure verwandelt es in ſalpeterſaures Kali, Queckſilberbromid und Blauſäure, welche ſich verflüchtiget.

In der Hitze zerſetzt es ſich unter Entweichung verſchiedener Gaſe, worunter man das Cyan erkennen kann. Es bleiben Cyankalium und Bromkalium zurück. Die Zuſammenſetzung dieſes Salzes wird ausgedrückt durch die Formel:

$$Hg\ Cy_2 + Kl\ Br_2.$$

Cyanqueckſilber mit Bromnatrium. Dieſes Doppelſalz entſteht, wenn ein Atom Cyanqueckſilber und ein Atom Bromnatrium in Waſſer aufgelöst werden. Es kryſtalliſirt beim Verdampfen dieſer Auflöſung in dünnen, ſilberweißen, ſtark glänzenden Nadeln, die an feuchter Luft unverändert bleiben, aber an trockner Luft binnen einigen Tagen durch Verluſt ihres Kryſtallwaſſers unklar werden. In Waſſer und Alkohol iſt es ſehr

leicht löslich und durch Säuren zerſetzbar. Mit den Salzen der organiſchen Baſen bildet es Niederſchläge. Seine Zuſammenſetzung wird ausgedrückt durch die Formel:

$$Hg\ Cy_2 + Na\ Br_2 + 3\ H_2\ O.$$

Cyanqueckſilber mit Brombaryum. Dieſes Salz kryſtalliſirt in dünnen, rechtwinkligen, ſtark glänzenden Blättchen; in Waſſer und Alkohol iſt es löslich, und zwar in der Wärme mehr als in der Kälte; bleibt es einige Tage lang an trockner Luft liegen, ſo verliert es ein wenig von ſeinem Glanze; ſetzt man es einer ſeinem Zerſetzungspunkt nahen Temperatur aus, ſo entweichen daraus 11,8 Proc. Kryſtallwaſſer; in ſeiner Auflöſung entſtehen Niederſchläge durch die ſchwefelſauren, kohlenſauren und hydrothionſauren Alkalien.

Seine Zuſammenſetzung im waſſerhaltigen Zuſtande wird ausgedrückt durch:

$$Hg\ Cy_2 + Ba\ Br_2 + 6\ H_2\ O.$$

Cyanqueckſilber mit Bromſtrontium. Es kryſtalliſirt in farbloſen rhomboïdalen Blättern, iſt löslich in Waſſer und Alkohol, verwittert an der Luft ohne ſeine Kryſtallform zu verlieren; bei einer ſeinem Zerſetzungspunkt nahen Temperatur gibt es alles ſein Kryſtallwaſſer ab; ſeine wäſſerige Auflöſung bringt mit kohlenſauren Alkalien Niederſchläge hervor; durch ſtärkere Säuren wird daraus Blauſäure ausgetrieben. Es beſteht aus:

$$Hg\ Cy_2 + Sr\ Br_2 + 6\ H_2\ O.$$

Das Cyanqueckſilber bildet ebenfalls Doppelſalze mit Bromcalcium, Brommagneſium und mit hydrobromſaurem Ammoniak, -Chinin und -Cinchonin.

Von allen dieſen Verbindungen iſt nur jene mit dem hydrobromſauren Cinchonin unterſucht worden. Sie iſt unkryſtalliſirbar, unveränderlich an der Luft und wenig löslich in Waſſer und Alkohol; ihr Geſchmack erinnert an jenen der Queckſilber- und Cinchoninſalze; bei einer etwas über 100° liegenden Temperatur ſchmilzt ſie zu einer gelblichen, einem durchſichtigen Firniß ähnlichen Maſſe; erhöht man aber die Temperatur noch mehr, ſo bläht ſie ſich auf und zerſetzt ſich unter Entwicklung reichlicher empyreumatiſcher Dämpfe.

Cyanqueckſilber mit Jodkalium. Beim Vermiſchen der geſättigten Auflöſungen dieſer beiden Körper entſteht ſogleich eine in Waſſer wenig lösliche Verbindung, die ſich in glänzenden Blättchen, von polirtem Silber ähnlichem Glanze niederſchlägt. Dieſer Körper löst ſich in 16 Theilen kalten Waſſers und in 96 Theilen kalten Alkohols. Die Säuren präcipitiren daraus, ſelbſt wenn ſie verdünnt ſind, Queckſilberjodid und entwickeln Blauſäure. Nach Liebig kann ſeine Zuſammenſetzung durch $2\,Hg\,Cy_2 + Kl\,I_2$ ausgedrückt werden.

Cyanqueckſilber mit chromſaurem Kali. Dieſe beiden Körper verbinden ſich durch bloßes Vermiſchen ihrer Auflöſungen und Verdampfen derſelben zu einem Doppelſalz, welches in gelben, blättrigen, an der Luft unveränderlichen und in Waſſer leicht löslichen Kryſtallen anſchießt. Beim Erhitzen entzündet es ſich und brennt. Starke Säuren entwickeln daraus Blauſäure. Von Alkalien wird dieſes Produkt nicht zerſetzt, wohl aber von Erd- und Metallſalzen, welche daraus chromſaure Verbindungen niederſchlagen. Nach Rammelsberg wird ſeine Zerſetzung ausgedrückt durch die Formel:

$$3\,Hg\,Cy_2 + 2\,Kl\,O,\ Cr\,O_3.$$

Cyanqueckſilber mit ameiſenſaurem Kali. Eine Verbindung dieſer beiden Körper erhält man nach Winckler durch Auflöſung von 2 Theilen ameiſenſaurem Kali und 3 Theilen Cyanqueckſilber in Waſſer. Beim Verdampfen der Auflöſung bei gelinder Wärme ſetzt ſich dieſelbe in glasglänzenden Blättchen ab. Sie iſt leicht zerreiblich und in Waſſer ſehr löslich.

Fulminogen-Reihe.

4187. Wir bezeichnen mit dem Namen Fulminogen ein hypothetiſches Radikal, deſſen Molekul dieſelben Elemente wie das Cyan, aber im zweimal dichteren Zuſtande enthält. Die Verbindungen dieſer Reihe, welche im Vergleich mit der Cyanreihe noch zahlreiche Lücken darbietet, ſind zweibaſiſch.

Knallſäure.

Liebig, Ann. d. Pharm. XXVI, 146. XXVII, 133. L, 429. — Fehling, Ann. d. Pharm. XXVII, 130. — Döbereiner, Journ. f. prakt. Chem. XV, 317. — Berzelius, Ann. d. Chem. u. Pharm. L, 426.

Dieſe Säure kann nicht im freien Zuſtande erhalten werden; man kennt ſie nur in ihren Verbindungen mit Baſen, in welchem Zuſtande ihre Zuſammenſetzung ausgedrückt wird durch die Formel:

$$C_8 Az_4 O_2 = Cy_4 O_2.$$

In einer wichtigen Abhandlung über die Conſtitution der organiſchen Säuren hat Liebig vorgeſchlagen, die Knallſäure als eine zweibaſiſche Säure zu betrachten, ſo daß die Zuſammenſetzung der knallſauren Salze durch folgende allgemeine Formel ausgedrückt würde:

$$Cy_4\, O_2,\ 2\,M\,O.$$

Die knallſauren Salze enthalten bald 2 Atome einer fixen Baſis, und reagiren dann neutral auf die Pflanzenfarben, bald 1 Atom fixer Baſis und 1 Atom Waſſer, in welchem Falle ſie eine ſaure Reaction beſitzen. Es gibt knallſaure Salze, welche zwei verſchiedene Baſen auf ein wirkliches Atom Knallſäure, $Cy_4\, O_2$, enthalten, wie z. B. das knallſaure Kupfer-Silberoxyd.

Die Bereitung der hauptſächlichen knallſauren Salze und ihre Eigenſchaften ſind ſchon im 5. Bande (3261 u. ſ. w) beſchrieben worden. Hier wollen wir nur noch ihre Formeln zuſammenſtellen.

Knallſaures Silberoxyd	$Cy_4O_2,\ 2\,AgO.$
Knallſaures Queckſilberoxydul	$Cy_4O_2,\ 2\,Hg_2O.$
Knallſaures Kupferoxyd	$Cy_4O_2,\ 2\,CuO.$
Knallſaures Zinkoxyd	$Cy_4O_2,\ 2\,ZnO.$
Knallſaurer Baryt mit knallſaurem Zinkoxyd	$Cy_4O_2,\ ZnO,\ BaO.$
Saures knallſaures Zinkoxyd	$Cy_4O_2,\ ZnO,\ H_2O.$
Knallſaures Kupfer-Silberoxyd	$Cy_4O_2,\ CuO,\ ZnO.$

4188 Wir wollen nun einige Verbindungen beſchreiben, die durch ihre Formeln zur Fulminogenreihe zu gehören ſcheinen, obwohl dieſe Körper nicht die explodirenden Eigenſchaften beſitzen, womit die vorhergehenden Salze begabt ſind.

Platinknallſäure. Acide platinofulminique.

Döbereiner, Pogg. Annal. XXXVII, 545.

Wir bezeichnen mit obigem Namen die von Döbereiner entdeckte und Cyanplatinwaſſerſtoffſäure genannte Säure, worin Liebig ein beſonderes Radikal für eine neue Reihe, das Platincyan, $C_8\, Az_4\, Pt$, annimmt.

Die Platinknallſäure erſcheint beim Verdampfen ihrer wäſſerigen Löſung als eine grüngelbe, auf der Oberfläche theils gold- theils kupferfarbene metalliſch glänzende Subſtanz, welche an feuchter Luft zerfließt und in Alkohol ſehr leicht löslich iſt. Ihre farbloſe Auflöſung röthet ſtark das Lackmuspapier.

Löst man dieſe Säure in abſolutem Alkohol auf und läßt man dieſe Auflöſung an freier Luft verdampfen, ſo bietet ſich eine eigenthümliche Kryſtalliſation dar und mit dieſer ein intereſſanter chamäleonartiger Farbenwechſel der kryſtalliſirenden Säure. Läßt man die trockne Säure an feuchter Luft zerflieſſen und hierauf an trockner Luft oder am Sonnenlicht abdampfen, ſo kryſtalliſirt ſie in ausgezeichnet ſchönen, ſternförmig gruppirten Nadeln, welche metalliſch glänzend und bald gold-, bald kupferfarbig erſcheinen.

Am Lichte und bei einer Temperatur von 100° erleidet die Platinknallſäure keine Veränderung. Erhitzt man ſie aber über 100°, ſo zerfällt ſie in Cyanwaſſerſtoffſäure und Platincyanür.

Mit den Metalloxyden bildet dieſe Säure die Platinfulminüre.

Die Platinknallſäure wird durch Zerſetzung des im Waſſer zertheilten Queckſilber-Platinfulminürs mittelſt Schwefelwaſſerſtoffſäure erhalten. Man filtrirt die Flüſſigkeit vom entſtandenen Schwefelqueckſilber ab und dampft ſie ein.

Die Platinknallſäure hat zur Formel:

$$Cy_4 \left\{ \begin{matrix} Pt \\ H_2 \end{matrix} \right.$$

Sie iſt folglich analog der Ferrocyanwaſſerſtoffſäure:

$$Cy_6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2\, H_2 \end{matrix} \right.$$

oder dem Eiſen- und Waſſerſtoffpruſſianür der Pruſſianogenreihe.

Kaliumplatinfulminür. Platinofulminure de potaſsium.

(Kaliumplatincyanür.)

Dieſe Verbindung erhält man nach L. Gmelin, wenn man gleiche Theile Platinſchwamms und vorher getrockneten gelben Cyaneiſenkaliums bis zum beginnenden Glühen erhitzt, die Maſſe mit Waſſer auszieht, die Flüſſigkeit langſam abdampft, dann warm vom unzerſetzt gebliebenen herauskryſtalliſirten Kaliumeiſencyanür abgießt und erkalten läßt, worauf das Platinſalz anſchießt, welches man durch wiederholtes Umkryſtalliſiren reiniget. Auch durch Vermiſchung der Löſungen von Cyankalium und Chlorplatin, Erwärmung der Flüſſigkeit zur Wiederauflöſung des gebildeten Niederſchlags von Kaliumplatinchlorid und Platincyanür und Verdampfen zur Kryſtalliſation kann nach Meillet dieſes ſchöne Salz dargeſtellt werden.

Die Kryſtalle des Kaliumplatinfulminürs ſind dünne lange rhombiſche Säulen mit vierflächiger Zuſpitzung. Bei durchgehendem Lichte ſind ſie gelb, bei mehr nach der Richtung der Axe auffallendem Lichte aber lebhaft blau. An der Luft verwittern ſie, werden undurchſichtig und blaß roſenroth. Beim Erhitzen dieſer verwitterten Kryſtalle bei ziemlich hoher Temperatur verlieren ſie noch 12,4 Proc. Waſſer und werden weiß. Durch noch ſtärkeres Erhitzen färben ſie ſich und ſchmelzen unter Zerſetzung.

Das Kaliumplatinfulminür iſt löslich im Waſſer, und zwar leichter im heißen als im kalten; in ſeiner Auflöſung entſtehen beinahe durch alle Metallſalze Niederſchläge, ſalpeterſaures Bleioxyd aber erzeugt darin keine Trübung.

Das Kaliumplatinfulminür hat zur Formel:

$$Cy_4 + Pt, Kl + 3 H_2 O.$$

Queckſilberplatinfulminür. Platinofulminure de mercure.

(Queckſilberplatincyanür.)

Dieſe Verbindung wird nach Döbereiner erhalten, wenn man in eine Auflöſung des Kaliumplatinfulminürs ſalpeterſaures Queckſilberoxydul gießt. Der hierbei entſtehende Niederſchlag iſt anfangs ſchön ſmalteblau und ſtellt eine Verbindung von

Queckſilberplatincyanür mit ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul dar. Wird er mit ſalpeterſaurem Waſſer gekocht, ſo gibt er an dieſes das ſalpeterſaure Queckſilberoxydul ab und wird weiß, indem er ſich in reines Queckſilberplatinfulminür verwandelt.

Die blaue Verbindung verpufft funkenſprühend, rauchend, und wie Schwärmer oder Raketen mit pfeifendem Geziſche nach allen Seiten fortfliegend, wenn ſie auf einem Platinbleche ſtark erhitzt wird. Sie löst ſich in erhitzter Salzſäure unter Entwicklung von ſalpetriger Säure und Blauſäure zu einer faſt farbloſen Flüſſigkeit auf, welche weder durch Alkohol, noch durch Salmiak getrübt wird.

Die weiße Verbindung entzündet ſich beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne zu verpuffen, verbrennt glühend und hinterläßt ſchwammiges Platin. Wird ſie in einem Retörtchen nach und nach zum Glühen erhitzt, ſo zerfällt ſie in Cyangas, metalliſches Queckſilber und Platincyanür. Die Formel für dieſe Verbindung iſt:

$$Cy_4 + Pt, Hg.$$

Man ſieht, daß in den vorhin abgehandelten Verbindungen das Platin als conſtantes Element vorhanden iſt; aus dieſem Grunde hat Liebig ein beſonderes Radikal, das Platincyan, $Pt\ Cy_4$, in denſelben angenommen; wir haben aber vorgezogen, die hypothetiſchen Radikale nicht zu vermehren. Die fraglichen Verbindungen könnten aber noch auf eine dritte Art zuſammengeſetzt gedacht werden; man könnte nämlich annehmen, daß die Platinknallſäure eine Verbindung von Platincyanür und Cyanwaſſerſtoffſäure, $Pt\ Cy_2 + H_2\ Cy_2$, den chlorwaſſerſtoffſauren Chlorüren einiger Metalle der letzten Abtheilung analog, wäre. Die Platinfulminüre wären den platinhaltigen Doppelchlorüren analog, wie z. B. dem Kaliumplatinchlorür, $Pt\ Ch_2 + Kl\ Ch_2$. Man kann ſich alſo dieſe Verbindungen beliebig auf die eine oder die andere Art zuſammengeſetzt denken.

Pruſſianogen-Reihe.

4189. Das Pruſſianogen iſt, wie wir bereits geſagt haben, das hypothetiſche Radikal, welchem wir in den Pruſſianüren

und in der Cyanurſäure dieſelbe Rolle ſpielen laſſen, wie dem Cyan in den einfachen Cyanüren und in der Blauſäure.

Das Pruſſianogen wird ausgedrückt durch Cy_6; es iſt alſo das verdreifachte Cyanmolekul. Graham, welcher dieſe neue Anſicht aufgeſtellt hat, nennt das hypothetiſche Radikal Pruſſin.

Pruſſianchlorid. Chlorure de prussianogène.

Serullas, Ann. de Chim. et de Phys. XXXVIII, 370; auch Pogg. Annal. XIV, 443; auch Trommsd. n. Journ. XVIII, No. 2, 136. — Bineau, Ann. de Chim. et de Phys. LXVIII, 416 u. LXX, 251; auch Journ. f. prakt. Chem. XIX, 8; auch Ann. d. Pharm. XXXII, 228.

4190. Mit obigem Namen bezeichnen wir das von Serullas entdeckte feſte Chlorcyan, von welchem dieſer Chemiker in einer unveröffentlich gebliebenen Abhandlung eine ſehr gute Analyſe geliefert hat. Dieſe Verbindung iſt nämlich mit dem gasförmigen Cyanchlorid von Gay-Luſſac iſomer, aber ſie enthält die Elemente in einem dreimal dichteren Zuſtande als das gasförmige Chlorid

Die von Bineau beſtimmte Dichtheit des Pruſſianchloriddampfes iſt = 6,35. Die Formel Cy_6 Ch_6 entſpricht alſo 4 Volumen Dampf.

Dieſer Körper kryſtalliſirt in vollkommen weißen Nadeln, und hat im feſten Zuſtande ein ſpecifiſches Gewicht von 1,32. Er ſchmilzt bei 140° und ſiedet bei 190°. Sein Geruch hat Aehnlichkeit mit dem nach Mäuſen. Er riecht ſtechend und erregt Thränen, beſonders beim Erwärmen. Sein Geſchmack iſt ſchwach ſtechend. Dieſe Subſtanz iſt giftig; in alkoholiſcher Auflöſung und in einer Gabe von 5 Centigrammen kann ſie ein Kaninchen tödten.

Vom Waſſer wird das Pruſſianchlorid kaum angegriffen, aber bei längerer Berührung damit löst es ſich auf und zerſetzt ſich dann unter Bildung von Cyanurſäure, $Cy_6\,O_3$, $3\,H_2\,O$, und Chlorwaſſerſtoffſäure.

Aether und Alkohol löſen es ohne Veränderung auf.

In Berührung mit Kalilauge verwandelt es ſich in Chlorkalium und cyanurſaures Kali.

Das Pruſſianchlorid verbindet ſich mit Ammoniakgas und bildet einen Körper, deſſen Zuſammenſetzung ausgedrückt wird durch die Formel:

$$Cy_6\ Ch_6 + 3\ Az_2\ H_6.$$

Dieſe Verbindung wird beim Erhitzen über der Weingeiſtlampe zerſtört; ſie gibt Salzſäure, Salmiak und eine weiße ſchmelzbare Subſtanz, die ſich ihrerſeits unter Ammoniakentwicklung zerſetzt. Der bleibende Rückſtand iſt gelb, und beſitzt die Eigenſchaften des Mellons.

Serullas hat das Pruſſianchlorid durch Eingießen von ſtarker, nach Gay-Luſſacs Vorſchrift bereiteter Cyanwaſſerſtoffſäure in eine mit Chlorgas gefüllte Flaſche erhalten. Die angewandte Menge Blauſäure war 0,82 Gramm auf 1 Liter Chlor. Wird die Flaſche dem Lichte ausgeſetzt, ſo entfärbt ſich das Gas in dem Maße als die Säure darin verdampft, und es verdichtet ſich eine Flüſſigkeit, die ſich allmählig verdickt und zuletzt in eine weiße kryſtalliniſche Subſtanz verwandelt. Eine geringe Menge gebildeter Flüſſigkeit bleibt aber doch immer, ſelbſt nach langer Berührung mit dem Chlor; wahrſcheinlich iſt dieſe Flüſſigkeit eine neue iſomere Verbindung von Chlor und Cyan. Es wäre intereſſant, dieſes Produkt näher zu unterſuchen.

Um die kryſtalliniſchen Kruſten, welche das Pruſſianchlorid darſtellen, zu reinigen, waſcht man ſie mit Waſſer. Hierauf preßt man ſie zwiſchen Filtrirpapier und deſtillirt ſie in einer Retorte. Das erſtarrte Deſtillat muß, um es ganz rein zu erhalten, abermals deſtillirt werden.

Die nämliche Verbindung kann noch leichter bereitet werden durch gelindes Erhitzen von Schwefelcyankalium in einem Strome entwäſſerten Chlorgaſes, wobei zuletzt das Pruſſianchlorid ſublimirt.

Wir haben ſchon Gelegenheit gehabt zu erwähnen, daß das Pruſſianchlorid nach Perſoz's Beobachtung auch durch eine freiwillige Veränderung des in verſchloſſenen Röhren zu einer Flüſſigkeit verdichteten Cyanchlorids entſteht.

Pruſſianſäure. Acide prussianique.
(Cyanurſäure.)

Scheele, Opusc. II, 77. — Pearſon, Scher. Journ. I, 67. — William Henry, Thoms. Syst. de Chim. trad. par Riffault. 1818, II, 198. — Chevallier u. Laſſaigne, Ann. de Chim. et de Phys. XIII, 155; auch Schweigg. Journ. XXIX, 357; auch Trommsd. n. Journ. V, No. 1, 174. — Serullas, Ann. de Chim. et de Phys. XXXVIII, 379; auch Pogg. Ann. XIV, 450; auch Trommsd. n. Journ. XVIII, No. 2, 146. — Wöhler Pogg. Annal. XV, 619. — Liebig und Wöhler, Pogg. Ann. XX, 370. — Knapp, Ann. d. Pharm. XXI, 241. — Liebig, Ann. d. Pharm. XXVI, 121.

4191. Die Cyanurſäure iſt von Scheele in den Deſtillationsprodukten der Harnſäure entdeckt worden, weßhalb ſie von mehreren Chemikern, welche dieſelbe zuerſt unterſucht haben, Brenzharnſäure genannt wurde.

Der jetzt angenommene Name Cyanurſäure wurde ihr von Liebig und Wöhler gegeben, um gleichzeitig an ihre gleiche Zuſammenſetzung mit der waſſerhaltigen Cyanſäure und an ihre Gegenwart in den Deſtillationsprodukten des Harnſtoffs und der Harnſäure zu erinnern. Wir ſchlagen dafür den Namen Pruſſianſäure vor.

Die Zuſammenſetzung der Cyanurſäure wird ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{12}\,Az_6\,O_3,\ 3H_2O = Cy_6\,O_3,\ 3H_2O.$$

Dieſe Formel gibt:

6 Atome Cyan	975,0
3 Atome Sauerſtoff . .	300,0
3 Atome Waſſer . . .	337,5
	1612,5.

Die aus der wäſſerigen Löſung kryſtalliſirte Säure enthält auſſerdem noch 4 Atome Kryſtallwaſſer.

Die Cyanurſäure iſt alſo mit dem Cyanſäurehydrat iſomer, aber ihr Molekul iſt dreimal dichter, als das des letzteren; während die Cyanſäure einbaſiſch iſt, iſt die Cyanurſäure dreibaſiſch, und die cyanurſauren Salze ſind nach folgender allgemeinen Formel zuſammengeſetzt:

$$Cy_6\,O_3,\ 3MO.$$

Die Cyanurſäure kann ſich unter vielen Umſtänden bilden. So entſteht ſie, wie wir geſehen haben, bei der Zerſetzung des Pruſſianchlorids durch Waſſer. Auch bildet ſie ſich, wenn man die cyanſauren Salze durch verdünnte Säuren zerſetzt. Sie tritt bei der Deſtillation der Harnſäure und des Harnſtoffs auf; endlich wird ſie durch Einwirkung von Säuren und Baſen auf Melan, Ammelid, Melamin und Ammelin gebildet.

Die Cyanurſäure ſtellt einen feſten, weißen, geruch- und geſchmackloſen Körper dar; Lackmus wird davon ſchwach geröthet. Sie löst ſich in kaltem Waſſer, aber viel leichter in kochendem. Beim Erkalten der heißen Löſung ſcheidet ſie ſich in ſchiefen rhombiſchen Prismen aus, welche 21,5 Proc. Kryſtallwaſſer enthalten. Die Kryſtalle verwittern an der Luft. Um die Säure in vom Kryſtallwaſſer freien Kryſtallen zu erhalten, muß man ſie in heißer Salpeterſäure oder Salzſäure auflöſen, woraus ſie beim Erkalten in niedrigen Quadratoctaëdern, oder meiſtens in geſchobenen vierſeitigen Prismen, die mit zwei Flächen zugeſchärft ſind, kryſtalliſirt. Läßt man ſie aber mit dieſen Säuren einige Zeit lang kochen, ſo wird ſie in Kohlenſäure und Ammoniak zerſetzt.

In den Laboratorien kann man zur Bereitung der Cyanurſäure folgende Methoden mit Vortheil anwenden: 1) die trockene Deſtillation des Harnſtoffs; 2) die Reaction ſtarker Säuren auf das beim Erhitzen des Schwefelcyanammoniums entſtehende Produkt. Dieſes von Liebig Melam genannte Produkt, ſoll nach Gerhardt nur ein Gemenge von Mellon und Melamin ſeyn.

Erhitzt man Harnſtoff in einer gläſernen Retorte, ſo fängt er ungefähr bei 120° zu ſchmelzen an, und nicht weit darüber beginnt ſeine Zerſetzung unter ſtarkem Kochen, wobei ſich der Retortenhals mit einer kryſtalliniſchen Kruſte überzieht, die hauptſächlich aus kohlenſaurem Ammoniak beſteht.

Als Rückſtand dieſer Operation bekommt man in der Retorte eine pulverige gelblichweiße Subſtanz, welche die rohe Cyanurſäure iſt. *)

*) Unterwirft man den Harnſtoff einer langſamen Deſtillation, ſo beſteht der größte Theil des hierbei erhaltenen Rückſtandes nicht aus Cyanurſäure, ſondern aus einem anderen Körper von der Formel $C_{12}\ Az_8\ H_8\ O_4$, auf den wir beim Harnſtoff zurückkommen wollen.

D. Ueberſ.

In den deſtillirten Produkten findet man Harnſtoff, der von der bekannten Metamorphoſe der Elemente der Cyanſäure und des Ammoniaks herrührt, ferners unlösliche Cyanurſäure oder Cyamelid, welche durch iſomeriſche Verwandlung des bei der Deſtillation erzeugten Cyanſäurehydrats entſteht.

Die Bildung der Cyanurſäure aus Harnſtoff findet auf eine ſehr einfache Weiſe ſtatt; die Cyanurſäure iſt nämlich mit dem Cyanſäurehydrat iſomer; auſſerdem enthält der Harnſtoff die Elemente von 1 Atom cyanſaurem Ammoniak und 1 Atom Waſſer. Folglich kann der Harnſtoff durch Verluſt von Ammoniak die Elemente der Cyanurſäure liefern.

Man kann ſich die Natur der deſtillirten Produkte erklären, wenn man ſich erinnert, daß die Cyanurſäure ſelbſt in der Hitze in Cyanſäure und Ammoniak zerſetzt werden kann. Da das ſich bildende cyanſaure Ammoniak durch die Wärme in Harnſtoff verwandelt wird, ſo ſieht man, daß in den Deſtillationsprodukten Harnſtoff vorhanden ſeyn kann, obwohl dieſe Subſtanz nicht ohne Zerſetzung flüchtig iſt.

Um die im Retortenbauche als Rückſtand erhaltene Cyanurſäure zu reinigen, löst man ſie in concentrirter Schwefelſäure auf und ſetzt tropfenweiſe bis zur vollſtändigen Entfärbung Salpeterſäure hinzu; hierauf wird die Flüſſigkeit mit dem gleichen Volumen Waſſer verdünnt und zum Erkalten hingeſtellt. Es ſcheiden ſich dann bald Kryſtalle von reiner Cyanurſäure ab.

Um die Cyanurſäure mittelſt des Liebig'ſchen Melams zu bereiten, nimmt man dieſes getrocknete Produkt und löst es bei gelinder Wärme in concentrirter Schwefelſäure auf; dadurch wird das Melam in Ammelid verwandelt.

Das auf dieſe Weiſe gebildete Ammelid kann die Cyanurſäure liefern. Zu dieſem Zwecke gießt man zur ſchwefelſauren, durch Behandlung des Melams erhaltenen Flüſſigkeit Waſſer, und erhält dieſe Miſchung lange Zeit bei einer dem Siedem nahen Temperatur. Man erkennt, daß die Umwandlung beendiget iſt, wenn eine Probe der Flüſſigkeit durch Ammoniak keinen Niederſchlag mehr gibt.

Das Ammelid bindet bei ſeiner Umwandlung in Cyanurſäure Waſſer und verliert Waſſerſtoff und Stickſtoff als Ammoniak.

Pruſſianſaure Verbindungen.

4192. Liebig hat gezeigt, daß die Cyanurſäure als dreibaſiſche Säure betrachtet werden müſſe. Die Cyanurate oder Pruſſianäte bilden drei Klaſſen von Salzen.

Folgende drei allgemeine Formeln entſprechen dieſen drei Klaſſen:

$$Cy_6\,O_3 + \begin{cases} MO \\ 2\,H_2O. \end{cases}$$

$$Cy_6\,O_3 + \begin{cases} 2\,MO \\ H_2O. \end{cases}$$

$$Cy_6\,O_3 + 3\,MO.$$

Pruſſianſaures Kali. Die Cyanurſäure bildet mit Kali zwei verſchiedene Salze.

Das erſte enthält auf 1 Atom waſſerfreie Säure nur 1 Atom Kali und 2 Atome Waſſer, nämlich:

$$Cy_6\,O_3 \begin{cases} KIO \\ 2\,H_2O. \end{cases}$$

Dieſes Salz wird gewöhnlich ſaures cyanurſaures Kali genannt. Man erhält es, wenn man Cyanurſäure bis zur Sättigung in kochendem Waſſer auflöst und zur Flüſſigkeit eine zur Neutraliſation nicht hinreichende Menge Kali ſetzt. In dieſem Falle treibt das Kali nur ein einziges Atom Waſſer aus, und es bildet ſich ein kryſtalliniſcher Niederſchlag, welcher die durch obige Formel ausgedrückte Zuſammenſetzung beſitzt. Das Salz erſcheint in farbloſen, würfelförmigen Kryſtallen, die in Waſſer wenig löslich ſind. Die Auflöſung röthet Lackmus.

Die zweite Verbindung der Cyanurſäure mit Kali wird ausgedrückt durch die Formel:

$$Cy_6\,O_3 \begin{cases} 2\,KIO \\ H_2\,O. \end{cases}$$

Dieſes ſogenannte neutrale Salz entſteht in Folge einer ſehr ſonderbaren Reaction. Zerſetzt man nämlich vorſichtig cyanſaures Kali durch Eſſigſäure oder Salpeterſäure, indem man die Säure in kleinen Portionen zur concentrirten Auflöſung des cyanſauren Kalis ſetzt, ſo tritt das abgeſchiedene Cyanſäurehydrat zum unzerſetzten cyanſauren Kali, verdreifacht ſein Molekul und ſtellt nicht mehr cyanſaures, ſondern cyanurſaures Kali dar.

Das neue Salz ſcheidet ſich als dicker Brei aus. Man löst dieſen Niederſchlag in Kalilauge auf und vermiſcht die Flüſſigkeit mit Alkohol, wodurch das cyanurſaure Kali mit 2 Atomen Kali und 1 Atom Waſſer in weißen Nadeln präcipitirt wird. Die Auflöſung dieſes Salzes reagirt alkaliſch auf die Pflanzenfarben. Beim Eindampfen derſelben wird Kali frei, und es bildet ſich cyanurſaures Kali mit 1 Atom fixer Baſis.

Das cyanurſaure Kali mit 2 Atomen fixer Baſis gibt beim Erhitzen Cyanſäure, welche bei der Deſtillation übergeht und ſich beinahe vollſtändig in unlösliche Cyanurſäure verwandelt.

Pruſſianſaures Ammoniak. Es bildet weiße ſehr glänzende Säulen, welche an der Luft verwittern und in der Wärme Ammoniak verlieren; unter der Luftpumpe getrocknet, enthält es die Beſtandtheile von 1 Atom Cyanurſäurehydrat, 1 Aequivalent Ammoniak und 1 Atom Waſſer.

Pruſſianſaures Silberoxyd. Das eine der durch die Cyanurſäure gebildeten Silberſalze hat zur Formel:

$$Cy_6\ O_3 \left\{ \begin{array}{l} H_2O \\ 2\,AgO. \end{array} \right.$$

Man erhält dieſes Salz, wenn eine Auflöſung von ſalpeterſaurem Silberoxyd in eine Auflöſung des cyanurſauren Kalis gegoſſen wird. Es bildet ſich dabei ein weißer Niederſchlag von cyanurſaurem Silberoxyd mit 2 Atomen Silberoxyd und 1 Atom Waſſer.

Das cyanurſaure Silberoxyd von der Formel

$$Cy_6\ O_3,\ 3\ AgO$$

wird durch Behandlung einer Auflöſung des cyanurſauren Ammoniaks, welche überſchüſſiges Ammoniak enthält, mit ſalpeterſaurem Silberoxyd erhalten. Es entſteht ein weißer Niederſchlag, den man in der ammoniakaliſchen Flüſſigkeit eine Viertelſtunde lang kochen läßt. Auf dieſe Weiſe bekommt man ein Salz von conſtanter Zuſammenſetzung, welches kein Waſſer in ſeiner Conſtitution enthält. Würde man mit ſalpeterſaurem Silberoxyd genau durch Ammoniak neutraliſirte Cyanurſäure behandeln, ſo bekäme man keinen Niederſchlag von conſtanter Zuſammenſetzung.

Das genau auf die oben angegebene Weiſe bereitete cyanurſaure Silberoxyd iſt weiß, unlöslich in Waſſer und wenig löslich in verdünnten Säuren; am Lichte wird es nicht ge-

ſchwärzt; es kann eine Temperatur von 300° ertragen, ohne ſich zu zerſetzen. Beim Glühen gibt es keine Cyanſäure, ſondern Kohlenſäure und Stickſtoff. Der Rückſtand beſteht aus Halbcyanſilber, $Ag_2\ Cy_2$.

Pruſſianſäure-Aether. Dieſe von Liebig und Wöhler entdeckte Aetherverbindung hat zur Formel:

$$2\ Cy_6\ O_3,\ 3\ C_8\ H_{10}\ O + 6\ H_2\ O.$$

Man erhält dieſen Körper, wenn man Cyanſäuredampf in ein Gemiſch von Alkohol und Aether bis zur Sättigung leitet. Nach mehrſtündiger Ruhe ſcheidet die Flüſſigkeit eine kryſtalliniſche Subſtanz aus, welche die Aetherverbindung mit Cyamelid gemengt darſtellt; durch Auflöſen in kochendem Alkohol und Kryſtalliſation wird die Aetherverbindung rein erhalten. Die Kryſtalle derſelben ſtellen farbloſe, durchſichtige, nadelförmige Prismen dar; ſie ſind geruch- und geſchmacklos, unlöslich in kaltem, leichtlöslich in kochendem Waſſer und Alkohol, ſchwerlöslich in Aether und kaltem Alkohol Dieſe Subſtanz iſt ſchmelzbar und verflüchtiget ſich in offenen Gefäßen in Dämpfen, die als feiner, lockerer, ſehr voluminöſer Schnee in der Luft ſich verdichten. Bei der trockenen Deſtillation zerlegt ſie ſich in Waſſer und Alkohol, welche übergehen, und in zurückbleibende Cyanurſäure. Die Alkalien zerſetzen ſie in Alkohol, cyanſaures und cyanurſaures Kali.

Pruſſianſaures Methyloxyd entſteht nach Richardſon auf ähnliche Weiſe wie die Aetherverbindung, wenn Cyanſäuredämpfe in Holzgeiſt geleitet werden. Nach kurzer Zeit bilden ſich in der Flüſſigkeit ſchöne, ſchmale, weiße Kryſtalle, die in Waſſer, Alkohol und Holzgeiſt löslich ſind, und zwar in der Wärme mehr als in der Kälte. Ihre wäſſerige Löſung reagirt nicht ſauer. Beim Erhitzen verflüchtiget ſich davon nur ein Theil ohne Zerſetzung, während Cyanurſäure zurückbleibt und Methylen und Ammoniak entwickelt werden. Beim Erhitzen mit Kali erleidet dieſe Verbindung eine der Aetherverbindung ähnliche Zerſetzung. Ihre Formel iſt:

$$2\ Cy_6\ O_3,\ 3\ C_4\ H_6\ O + 9\ H_2\ O.$$

Cyanilſäure. Acide cyanilique.

Liebig, Annal. d. Pharm. X, 32; auch Pogg. Annal. XXXIV, 599.

4193. Mit dieſem Namen bezeichnet Liebig die beim Kochen des Mellons mit Salpeterſäure ſich bildende Säure. Beim Verdampfen liefert die ſalpeterſaure Flüſſigkeit farbloſe und durchſichtige octaëdriſche Kryſtalle mit quadratiſcher Baſis.

Die Analyſe dieſer Säure führt genau zu denſelben Zahlen wie jene der Cyanurſäure ſelbſt; auch enthält die Cyanilſäure die nämliche Menge Kryſtallwaſſer wie die Cyanurſäure. Wird die Cyanilſäure mit Kali geſättiget und die Flüſſigkeit mit ſalpeterſaurem Silberoxyd vermiſcht, ſo erhält man ein unauflösliches Salz, welches die Eigenſchaften und Zuſammenſetzung des cyanurſauren Silberoxyds beſitzt. Die cyanilſauren Alkalien geben bei der Deſtillation Cyanſäure, wie die cyanurſauren Alkalien. Die freie Cyanilſäure verhält ſich übrigens bei der Deſtillation genau wie die Cyanurſäure.

Iſt die Cyanilſäure wirklich eine von der Cyanurſäure verſchiedene Säure? Dieſe Frage läßt Liebig unentſchieden. Da die von Liebig gegebene Beſchreibung keinen anderen Unterſchied zwiſchen dieſen beiden Säuren erkennen läßt, als die Auflöslichkeit und die Form, ſo muß man vor der Hand die Cyanilſäure für eine bloße durch Dimorphismus bedingte Modification der Cyanurſäure halten. Es iſt übrigens leicht, die Kryſtalle der Cyanilſäure in jene der Cyanurſäure zu verwandeln; man braucht ſie nur in concentrirter Schwefelſäure aufzulöſen und dieſe Auflöſung mit Waſſer zu vermiſchen, ſo erhält man einen Niederſchlag, der, wenn er in Waſſer gelöſt wird, in mit jenen der Cyanurſäure ganz gleiche Kryſtalle verwandelt werden kann.

Die Reaction, durch welche die Cyanilſäure oder Cyanurſäure aus dem Mellon entſteht, iſt ſonderbar.

Sie bildet ſich nämlich durch Einwirkung von 6 Atomen Waſſer auf 1 Atom Mellon unter Einfluß der Salpeterſäure.

Dieſe Reaction kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\underset{\text{Mellon.}}{C_{12}Az_8} + \underset{\text{Waſſer.}}{6H_2O} = \underset{\text{Cyanilſaures}}{C_{12}Az_6O_3} \left\{ \begin{matrix} 2\,H_2O \\ Az_2H_8O. \end{matrix} \right.\ \text{Ammoniak.}$$

Cyamelid. Cyamélide.

Liebig und Wöhler, Pogg. Annal. XX, 390.

4194. Dieſe auch unlösliche Cyanurſäure oder Paracyanurſäure genannte Subſtanz iſt von Liebig und Wöhler entdeckt worden. Man erhält ſie bei der Deſtillation der Cyanurſäure als weißen, harten undurchſichtigen Körper, wenn die überdeſtillirte Cyanſäure kurze Zeit ſtehen gelaſſen wird.

Das Cyamelid ſieht porzellanartig aus, und iſt unlöslich in Waſſer, verdünnten Säuren, Alkohol und Aether.

Die concentrirte Schwefelſäure wirkt auf das Cyamelid wie auf die Cyanſäure ſelbſt; bei gelinder Wärme bildet ſie daraus Ammoniak, welches ſich mit der Schwefelſäure verbindet, und Kohlenſäure, die ſich entwickelt.

Das Cyamelid löst ſich in Kalilauge; beim Eindampfen entſteht unter gleichzeitiger Ammoniakentwicklung cyanurſaures, cyanſaures und kohlenſaures Kali.

Bei der trocknen Deſtillation liefert das Cyamelid Cyanſäurehydrat, welches bald wieder zu Cyamelid wird.

Aus der Geſammtheit dieſer Reactionen ſieht man, daß dieſe Subſtanz nicht als eine Säure betrachtet werden kann. Der ihr in neueſter Zeit von Liebig gegebene Name Cyamelid paßt alſo beſſer dafür als die Benennung Paracyanurſäure.

Das Cyamelid enthält die nämlichen Elemente und in demſelben Verhältniß wie das Cyanſäurehydrat; aber die Frage, welche rationelle Formel dafür aufzuſtellen ſei, iſt für den Augenblick auf eine beſtimmte Weiſe ſchwer zu entſcheiden. Liebig ſchlägt dafür die Formel: $C_4\,O_2,\ Az_2\ H_2$ vor.

Es iſt augenſcheinlich, daß die Cyanſäure durch dieſelben Urſachen in Cyamelid verwandelt wird, welche eine Verwandlung des gewöhnlichen Chlorals in unlösliches Chloral bewirken. Es beſteht ſogar eine auffallende Analogie in den äußeren Eigenſchaften der beiden auf dieſe Weiſe veränderten Verbindungen.

Melam. Mélam.

Liebig, Ann. d. Pharm. X, 10; auch Pogg. Annal. XXXIV, 579. — Völkel, Pogg. Ann. LXI, 372 u. LXII, 93. — Liebig, Ann. d. Chem. und Pharm. LIII, 330.

4195. Unterwirft man Schwefelcyanammonium oder ein Gemenge von Schwefelcyankalium und Salmiak der trocknen Deſtillation, ſo entwickeln ſich Ammoniak, Schwefelwaſſerſtoff und Schwefelkohlenſtoff, und in der Retorte bleibt entweder Melam allein, oder ein Gemeng dieſes Körpers mit Chlorkalium, welches letztere durch Auswaſchen mit Waſſer leicht entfernt werden kann.

Das Melam, welches Liebig als eine beſondere Verbindung betrachtet, ſtellt ein graues, amorphes, in Waſſer, Alkohol und Aether unauflösliches Pulver dar. Beim längeren Kochen mit Kalilauge wird es vollkommen zerſtört. Von concentrirter Schwefelſäure und Salpeterſäure wird es aufgelöſt. Setzt man zu dieſer Auflöſung Alkohol, ſo wird eine Subſtanz ausgeſchieden, die wir weiter unten unter dem Namen Ammelid beſchreiben werden. Erhält man die ſaure Auflöſung mehrere Stunden lang im Sieden, wobei man das verdampfende Waſſer wieder durch neues erſetzt, ſo verwandelt ſich das Melam ganz in Cyanurſäure und Ammoniak. Kocht man das Melam länger mit Salzſäure oder verdünnter Schwefelſäure oder Kalilauge, ſo wird es in Ammelin und Melamin verwandelt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat gibt es Ammoniak und cyanſaures Kali. In der Hitze endlich wird es in Mellon und Ammoniak zerſetzt. Nach Liebig beſteht das Melam aus:

C_{24} . . .	900,0	30,42
H_{18} . . .	112,5	3,88
Az_{22} . . .	1947,0	65,70
	2959,5	100,00.

Die Bildung des Melams mittelſt Schwefelcyanammoniums würde nach Liebig durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

Schwefelcyanammonium. Melam.

$$8(C_4Az_2S_2, Az_2H_8) = 5Az_2H_6 + 8H_2S + 4C_2S_2 + C_{24}H_{18}Az_{22}.$$

Auf dieſelbe Weiſe wird die Reaction in dem Falle erklärt, wo man ein Gemenge von Salmiak und Schwefelcyankalium

nimmt; nur iſt hier das Melam mit einer gewiſſen Menge Chlorkaliums gemengt. Nach neuen Unterſuchungen von Gerhardt wäre aber das Melam nur ein bloßes Gemenge von Mellon und Melamin und müßte demnach aus der Liſte der chemiſchen Arten geſtrichen werden. *)

Melamin. Mélamine.

Liebig, Ann. d. Pharm. X, 18; auch Pogg. Ann. XXXIV, 586. — Völkel, Pogg. Ann. LXI, 369 u. LXII, 90.

4196. Dieſe Subſtanz wird durch die Einwirkung von Alkalien und verdünnten Säuren auf Melam erhalten. Um

*) Die Anſicht Gerhardts, daß im Melam Melamin fertig gebildet enthalten ſey, hält Liebig nicht für richtig, weil, wenn es vorhanden wäre, es ſich durch heißes Waſſer daraus ausziehen laſſen müßte, was aber nicht der Fall ſey.

Indeſſen hat auch Völkel bei ſeinen Verſuchen über das Verhalten der Ueberſchwefelblauſäure und des Schwefelcyanammoniums in höherer Temperatur keinen ungemengten Rückſtand von reinem Melam erhalten können (Pogg. Annal. LXI, 149 u. 353, u. LXII, 90).

Völkel hat hierbei, indem er die trockene Deſtillation bei allmählig geſteigerter Temperatur vornahm, die Bildung mehrerer ſchwefelhaltiger Körper beobachtet, welche wir bei der Beſchreibung der Eigenſchaften der Ueberſchwefelblauſäure und des Schwefelcyanammoniums weiter unten anführen werden. Bei 300° aber tritt nach Völkel als Endglied dieſer Zerſetzungsreihe und als Hauptprodukt ein ſchwefelfreier Körper auf, welchem er den Namen Polien gegeben hat und welcher ebenſo zuſammengeſetzt iſt, wie das Melamin und ſich in vieler Beziehung auch ebenſo verhält wie dieſes. Namentlich kann das Polien auch durch allmählige Entziehung von Ammoniak und gleichzeitige Waſſeraufnahme in Ammelin, Ammelid und zuletzt in Cyanurſäure verwandelt werden. Wird Polien mit Kalilauge erwärmt und die Flüſſigkeit noch ehe alles Polien verſchwunden iſt, filtrirt, ſo fällt gerade ſo, wie beim Melam, ein weißes, ſchweres, körniges Pulver nieder, deſſen Zuſammenſetzung mit jener des Melams übereinſtimmt, welches aber beim Kochen mit Waſſer in ein auflösliches und ein unauflösliches Produkt zerfällt. Wird das Polien für ſich erhitzt, ſo zerſetzt es ſich unter Entwicklung von Ammoniak in eine Reihe von Körpern, deren Endglied ein Körper iſt, der aus $C_{12}\ H_3\ Az_9$ beſteht und von Völkel Glaucen genannt worden iſt. Für ein ſolches Gemeng der zwiſchen Polien und Glaucen liegenden Zerſetzungsprodukte hält nun Völkel das Melam von Liebig.

Wir glauben, daß eine weitere Erörterung der Frage, ob bei der trocknen Deſtillation des Schwefelcyanammoniums als Rückſtand ein ungemengter Körper, das Melam, oder ein Gemeng von mehreren, der chemiſchen Conſtitution nach einander ähnlichen Stoffen erhalten werde, für die Wiſſenſchaft von keiner großen Be-

ſie zu bereiten, behandelt man einen Theil Melam mit einer Auflöſung von 1 Theil Kalihydrat in 20 Theilen Waſſers, und unterhält das Gemenge beim Kochen, bis die zuerſt trübe Flüſſigkeit vollkommen klar geworden iſt. Beim Verdampfen der Flüſſigkeit ſcheiden ſich glänzende Blättchen aus, die man durch neue Kryſtalliſationen reiniget.

Im reinen Zuſtande ſtellt dieſe Subſtanz farbloſe und waſſerfreie Octaëder mit rhombiſcher Baſis dar. Sie iſt in kaltem Waſſer wenig auflöslich; leichter, obwohl langſam, löst ſie ſich in kochendem Waſſer. Vom Alkohol und Aether wird ſie nicht gelöst. An der Luft iſt ſie unveränderlich.

Die wäſſerige Auflöſung ſchmeckt ſchwach bitter; auf die Pflanzenfarben iſt ſie ohne Wirkung.

Bei der trocknen Deſtillation ſublimirt ſich das Melamin beinahe ganz unverändert; nur ein kleiner Theil wird dabei in Mellon und Ammoniak zerſetzt.

Das Melamin beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

C_{12}	450	28,35
H_{12}	75	4,73
Az_{12}	1062	66,92
	1587	100,00.

Unter Einfluß der Alkalien oder concentrirten Säuren und der Wärme wird es in Ammelin und Ammoniak und hierauf in Cyanurſäure und Ammoniak zerſetzt. Die Enſtehung des Ammelins kann nach Knapp auf folgende Weiſe erklärt werden:

$$C_{12}H_{12}Az_{12} + 2H_2O = Az_2H_6 + C_{12}H_{10}Az_{10}O_2.$$

Das Melamin verbindet ſich mit verdünnten Säuren zu kryſtalliſirbaren Salzen, welche alle ſauer reagiren.

Die Salze, welche es mit den Waſſerſtoffſäuren bildet, ſind alle waſſerfrei; jene mit den Sauerſtoffſäuren gebildeten enthalten aber 1 Aequivalent Waſſer. Demnach verhält ſich das Melamin wie das Ammoniak.

deutung mehr ſey, nachdem es einmal erwieſen iſt, daß aus dieſem Rückſtand immerhin folgende ſehr gut charakteriſirte Körper, nämlich Melamin, Ammelin, Ammelid und Cyanurſäure entſtehen können. D. Ueberſ.

Ammelin. Amméline.

Liebig, Ann. d. Pharm. X, 24; auch Pogg. Ann. XXXIV, 592.

4197. Wir haben im Vorhergehenden geſehen, daß dieſe Subſtanz gleichzeitig mit dem Melamin bei der Zerſetzung des Melams durch verdünnte Kalilauge gebildet wird. Wenn ſich das Melamin abgeſetzt hat, ſo kann man das Ammelin durch Sättigung der alkaliſchen Flüſſigkeit mit Eſſigſäure präcipitiren. Dieſe Subſtanz ſcheidet ſich dann als weißer gallertiger Niederſchlag ab, welcher mit reinem Waſſer ausgewaſchen und hierauf in Salpeterſäure aufgelöst wird. Löst man das durch mehrmaliges Umkryſtalliſiren gereinigte ſalpeterſaure Ammelin in Waſſer auf, ſo kann man daraus durch Präcipitation mit kohlenſaurem Ammoniak das Ammelin in ſehr reinem Zuſtande erhalten.

Die auf ſolche Weiſe bereitete Subſtanz iſt blendend weiß und ſtellt feine ſeidenartig glänzende Nadeln dar. In Waſſer, Alkohol und Aether iſt ſie unlöslich, aber in Kalilauge löst ſie ſich leicht auf. Bei der trocknen Deſtillation gibt ſie ein kryſtalliniſches Sublimat, Ammoniak und Mellon, welches zurückbleibt.

Beim anhaltenden Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien wird das Ammelin in Ammoniak und Ammelid verwandelt.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt es Ammoniak und gibt cyanſaures Kali.

Das Ammelin beſitzt folgende Zuſammenſetzung:

C_{12}	450,0	28,2
H_{10}	62,5	3,9
Az_{10}	885,2	55,2
O_2	200,0	12,7
	1597,7	100,0.

Das Ammelin iſt eine ſchwache Baſis, die ſich nur mit ſtarken Säuren verbindet. Man kennt bis jetzt noch keine Verbindung des Ammelins mit einer organiſchen Säure. Die auflöslichen Ammelinſalze bilden mit einigen Metallſalzen kryſtalliniſche Niederſchläge, welche aus 1 Aequivalent Säure, 1 Aequi-

valent Ammelin und 1 Aequivalent Metalloxyd beſtehen, alſo baſiſche Doppelſalze ſind.

Ammelid. Ammélide.

Liebig, Ann. d. Pharm. X, 30; auch Pogg. Ann. XXXIV, 597. — Knapp, Ann. d. Pharm. XXI, 251.

4198. Wir haben geſehen, daß das Melamin beim Kochen mit verdünnten Säuren in Ammoniak und Ammelid verwandelt werde. Das Ammelid kann auch erhalten werden, wenn man Melam, Melamin oder Ammelin in concentrirter Schwefelſäure auflöst und zu dieſer Auflöſung Alkohol ſetzt, wodurch ein weißer Niederſchlag von Ammelid entſteht.

Wird dieſer in Salpeterſäure aufgelöst und daraus wieder durch kohlenſaures Ammoniak präcipitirt, ſo erhält man das Ammelid vollkommen rein.

Es ſtellt ein weißes, amorphes, in Waſſer, Alkohol und Aether unlösliches Pulver dar. Von Alkalien und ſtarken Säuren wird es gelöst. Mit Salpeterſäure bildet es eine kryſtalliniſche Verbindung, welche durch Waſſer zerſetzt wird und ſich mit Silberoxyd zu einem kryſtalliſirbaren Körper verbinden kann, der durch Vermiſchung einer Auflöſung des Ammelids in Salpeterſäure mit ſalpeterſaurem Silberoxyd entſteht und nach Knapp $AgO, C_{12}H_9Az_9O_3, Az_2O_5$ zur Formel hat. Durch Ammoniak wird dieſer Körper in einen in überſchüſſigem Ammoniak auflöslichen, etwas käſigen Niederſchlag verwandelt, der nach Knapp aus $AgO, C_{12}H_7Az_9O_2$ beſteht. Schwefelſäure und Salpeterſäure verwandeln es beim anhaltenden Kochen in Ammoniak und Cyanurſäure.

Das Ammelid hat nach Liebig die Formel:

$$C_{24}H_{18}Az_{18}O_6.$$

Aber nach Gerhardt hätte es eine andere Zuſammenſetzung und eine andere Formel, nämlich:

$$C_{12}H_8Az_8O_4. \text{*)}$$

*) Ein Körper von obiger Zuſammenſetzung wird unter gewiſſen Umſtänden beim Erhitzen des Harnſtoffs ſtatt der Cyanurſäure erhalten. S. den Artikel Harnſtoff.
D. Ueberſ.

Die Umwandlung des Ammelins in Ammelid und Cyanurſäure wird durch folgende Formeln erklärt, welche auch die Bildung des Ammelins aus Melamin verſinnlichen.

$C_{12}H_{12}Az_{12}$ Melamin.

$C_{12}H_{12}Az_{12} + 2H_2O = Az_2H_6 + C_{12}H_{10}Az_{10}O_2$ Ammelin.

$C_{12}H_{12}Az_{12} + 4H_2O = 2Az_2H_6 + C_{12}H_8Az_8O_4$ Ammelid.

$C_{12}H_{12}Az_{12} + 6H_2O = 3Az_2H_6 + C_{12}H_6Az_6O_6$ Cyanurſäure.

Pruſſianwaſſerſtoffſäure. Acide prussianhydrique.

Dieſe hypothetiſche Säure würde in der Pruſſianreihe der Cyanwaſſerſtoffſäure entſprechen. Die Analogieen laſſen ihre Entdeckung bis auf einen gewiſſen Punkt vorherſehen.

Pruſſianüre.

4199. Die Pruſſianüre wären die Verbindungen der Pruſſianwaſſerſtoffſäure $Cy_6 H_6$, worin die 6 Atome Waſſerſtoff durch drei Atome Metall erſetzt ſind. Die Pruſſianüre, $Cy_6 3M$, würden den Cyanüren, $Cy_2 M$ entſprechen, ebenſo wie die cyanurſauren Verbindungen, Cy_6O_3, $3MO$, den cyanſauren Verbindungen, $Cy_2 O$, MO, entſprechen.

Pruſſianüre mit der Formel Cy_6, $3M$ ſind zwar eben ſo wenig gekannt, wie die Pruſſianwaſſerſtoffſäure, allein man kennt die Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure $Cy_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Fe \end{matrix} \right.$ und dreibaſiſche Pruſſianüre mit 2 oder 3 verſchiedenen Metallen, die ſich unter folgende Formeln bringen laſſen:

$$Cy_6 \left\{ \begin{matrix} 2M \\ M'. \end{matrix} \right.$$

$$Cy_6 \left\{ \begin{matrix} M \\ M' \\ M''. \end{matrix} \right.$$

M, M′, M″ ſind die Metalle. Dieſe Formeln haben viele Pruſſianüre. Die dahin gehörigen Verbindungen beſitzen eine Eigenthümlichkeit, die wir weiter unten noch beſprechen wollen, nämlich daß eines der Metalle M′ beſtändig das Eiſen iſt und durch kein anderes Metall erſetzt werden kann, ohne daß die Conſtitution der Verbindung verändert würde.

Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure. Acide prussianoferrhydrique.

(Eiſen- und Waſſerſtoff-Pruſſianür.)

Porrett, Philos. Transact. 1814; auch Ann. de Ch. et de Phys. I, 120; auch Schweigg. Journ. XVII, 258. Ann. of Philos. XIV, 295; auch Ann. de Ch. et de Phys. XII, 378. Ann. of Phil., Sept. 1818, No. 69, 214; auch Schweigg. Journ. XXVI, 244. — Thomſon, Ann. of Phil, Aug. 1818 No. 68, 102; auch Schweigg. Journ. XXVI, 203; auch Trommsd. n. Journ. III, Nr. 2, 469. — Berzelius, Ann. de Ch. et de Phys. XV, 144 u. 225; auch Schweigg. Journ. XXX, 1. — Robiquet, Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 196; Gay-Luſſac, Ann. de Chim. et de Phys. XXII, 132. — Poſſelt, Ann. d. Chem. u. Pharm. XLII, 163.

Dieſe Säure iſt von Porrett entdeckt und Eiſenchyazikſäure genannt werden. Andere Chemiker haben ihr die Namen Ferrocyanwaſſerſtoffſäure, Waſſerſtoffeiſencyanür, Eiſenblauſäure, Hydroferrocyanſäure gegeben.

Wir wollen dieſelbe hier unter dem Namen Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure beſchreiben.

Die Zuſammenſetzung dieſer Säure kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$Cy_6, \left\{ \begin{array}{l} Fe \\ H_4. \end{array} \right.$$

Dieſe Formel drückt nämlich eine Verbindung des Pruſſians mit 1 Atom Eiſen und 4 Atomen Waſſerſtoff aus. Außerdem enthält ſie noch 1 Atom Kryſtalliſationswaſſer.

Porrett hat dieſe Säure ſowohl durch Zerſetzung des Baryumeiſenpruſſianürs mittelſt Schwefelſäure, als auch durch Zerlegung des Blutlaugenſalzes oder Kaliumeiſenpruſſianürs mit einer alkoholiſchen Auflöſung der Weinſteinſäure erhalten. Im letzteren Falle bildet ſich doppeltweinſteinſaures Kali, und die in Alkohol gelöste Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure kryſtalliſirt beim Verdampfen in gelblichen Würfeln heraus.

Robiquet gibt folgende Bereitungsart an: Berlinerblau, welches ein Eiſenpruſſianür iſt, wird in die Kälte mit ungefähr dem zehnfachen Volumen concentrirter Salzſäure behandelt; es verſchwindet bald die blaue Farbe, worauf der braune oder

gelbliche Rückſtand mit Salzſäure ausgewaſchen wird. Dieſen Rückſtand trocknet man an freier Luft, löst dann die getrocknete Maſſe in Alkohol auf und überläßt die Flüſſigkeit der freiwilligen Verdunſtung.

Nach Berzelius erhält man die Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure noch beſſer aus dem Blei- oder Kupfer-Eiſenpruſſianür, $Cy_6 \begin{cases} Fe \\ 2\,Pb \end{cases}$ und $Cy_6 \begin{cases} Fe \\ 2\,Cu \end{cases}$, wenn man dieſe noch feucht im Waſſer vertheilt, in welches Schwefelwaſſerſtoff geleitet wird. Es bilden ſich Schwefelblei oder Schwefelkupfer und Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure. Man entfernt den größten Theil des überſchüſſigen Schwefelwaſſerſtoffs durch Cyanblei, filtrirt dann die Flüſſigkeit ſchnell und dampft ſie im luftleeren Raume über Schwefelſäure zur Trockne ein. Auf dieſe Weiſe bekommt man eine weiße, amorphe Maſſe, die ſich in lauwarmem, luftfreiem Waſſer unverändert auflöst. Die Auflöſung hat weder Farbe noch Geruch und beſitzt einen angenehmen ſauren und nachher etwas zuſammenziehenden Geſchmack. Sie röthet das Lackmuspapier, löst kohlenſaure Salze mit Aufbrauſen auf und bildet damit, indem ſie 4 Atome Waſſerſtoff gegen 2 Atome Metall vertauſcht, Pruſſianüre. Auch die eſſigſauren, weinſteinſauren und ſelbſt kleeſauren Salze werden davon leicht zerſetzt. Die wäſſerige Auflöſung der Säure gibt beim freiwilligen Verdampfen körnige Kryſtalle oder kleine verworrene Nadeln.

Dieſe Kryſtalle ſind anfangs farblos und durchſichtig, nach und nach aber nehmen ſie eine bläuliche Farbe an, die von der Bildung von etwas Berlinerblau herrührt.

Die kryſtalliſirte Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure löst ſich in Waſſer und Alkohol; die wäſſerige Auflöſung beſitzt einen ſtark ſauren Geſchmack, der mit jenem der gewöhnlichen Cyanwaſſerſtoffſäure durchaus keine Aehnlichkeit hat. Wird dieſe Auflöſung auf Eiſenoxyd gegoſſen, ſo entſteht unmittelbar Berlinerblau; daſſelbe Reſultat erhält man, wenn man zur Auflöſung dieſer Säure ein Eiſenoxydſalz ſetzt. Queckſilberoxyd wird von der wäſſerigen Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure in der Kälte nicht aufgelöst; erhitzt man das Gemeng, ſo wird die Säure in Blauſäure zerſetzt, welche mit dem Queckſilberoxyd Cyanqueckſilber bildet, und in Eiſencyanür, welches ſich auf Koſten eines

Theils des Queckſilberoxydes unter Abſcheidung von metalliſchem Queckſilber oxydirt. Beim Kochen wird die wäſſerige Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure zerſetzt in Blauſäure, welche entweicht und in weißes Eiſencyanür, welches an der Luft blau wird. Dieſelbe Zerſetzung, nur langſamer, geht auch ſchon in der Kälte vor ſich.

Die Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure beſitzt die Eigenſchaft, aus ihrer wäſſerigen oder alkoholiſchen Löſung durch Aether ausgeſchieden zu werden. Poſſelt hat auf dieſe Eigenſchaft folgende bequeme Darſtellungsweiſe dieſer Säure gegründet. Man macht eine concentrirte Löſung von Blutlaugenſalz in ausgekochtem Waſſer, läßt ſie bei Abſchluß der Luft vollſtändig erkalten, miſcht ſie ſodann mit ebenfalls luftfreier Salzſäure im Ueberſchuß, und ſchüttelt dieſes Gemiſch mit ein wenig Aether, wodurch die Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure ausgeſchieden wird und die Flüſſigkeit zu einem Brei geſteht, aus dem ſich nach einiger Zeit die Säure ſondert und auf der mit Aether geſättigten Flüſſigkeit ſchwimmt. Man löst dieſelbe, nachdem man ſie durch Abgießen, Filtriren und Preſſen zwiſchen Fließpapier von der Mutterlauge ſo gut als möglich befreit hat, in Alkohol auf, dem man etwas Schwefelſäure zuſetzen kann, um den allenfallſigen Kaligehalt zu entfernen, filtrirt, im Falle die ſyrupdicke Löſung nicht klar ſeyn ſollte, und ſchüttelt dieſe alkoholiſche Löſung mit Aether, wodurch die Säure wiederum abgeſchieden wird. Man wäſcht ſie auf einem Filtrum einigemal mit einer Miſchung von Aether und Alkohol, worin erſterer in nicht zu kleiner Quantität enthalten ſeyn darf, aus, und preßt ſie dann zwiſchen Fließpapier, um alle Feuchtigkeit möglichſt ſchnell und vollſtändig zu entfernen. Um auch die letzten Antheile Feuchtigkeit wegzubringen, legt man die Säure noch über Schwefelſäure unter die Luftpumpe. Die auf dieſe Art bereitete Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure iſt waſſerfrei und ſtellt ein weißes, meiſtens ſchwach gelblich oder bläulich gefärbtes Pulver von den oben angegebenen Eigenſchaften dar.

Bei abgehaltenem Luftwechſel verträgt die Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure längere Zeit eine Temperatur von 100°, ohne ſich merklich zu verändern. Beim ſtärkeren Erhitzen geht waſſerleere Blauſäure weg, und ſich oxydirendes Eiſencyanür bleibt

zurück. Nimmt man die Erhitzung in einem Strome von kohlenſaurem Gaſe vor, und ſteigert die Temperatur nicht viel über 100°, ſo bleibt unter Verluſt von Blauſäure weißes Eiſencyanür zurück, welches jedoch bei höherer Temperatur ebenfalls zerſetzt wird, wobei Kohleneiſen zurückbleibt.

Theorien über die Conſtitution der Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure und der Pruſſianüre.

4200. Berzelius drückt die Conſtitution der Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure durch folgende Formel aus:

$$2\,H_2\,Cy_2 + Fe\,Cy_2.$$

Er nennt dieſe Verbindung Waſſerſtoffeiſencyanür.

Bei Berührung mit Metalloxyden verliert die Cyanwaſſerſtoffſäure, welche Berzelius ſchon ganz gebildet in dieſer Verbindung annimmt, Waſſerſtoff, der ſich mit dem Sauerſtoff des Oxydes zu Waſſer vereiniget.

Wird irgend ein Metall durch M ausgedrückt, ſo entſtehen Verbindungen von der Formel:

$$2\,(M\,Cy_2) + Fe\,Cy_2$$

Die mittelſt der Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure gebildeten oder durch doppelte Zerſetzung mittelſt Kaliumeiſenpruſſianürs oder gelben Cyaneiſenkaliums und Metalloxydſalzen entſtandenen Pruſſianüre ſind alſo für Berzelius Doppelcyanüre, wovon beſtändig 1 Atom Eiſencyanür in Verbindung mit 2 Atomen irgend eines anderen metalliſchen Cyanürs enthalten iſt.

Die von Berzelius angenommene Formel ſteht jedoch nicht im Einklang mit der Geſammtheit der Eigenſchaften der Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure, welche eine viel kräftigere Säure iſt als die Cyanwaſſerſtoffſäure ſelbſt. Ferners iſt es unmöglich, eine deutliche Verſchiedenheit zwiſchen den früher ſogenannten eiſenblauſauren Verbindungen und den wirklichen Doppelcyanüren zu verkennen.

Dieſe eiſenblauſauren Verbindungen würden nämlich Eiſen-, Kobalt- oder Chrom-Cyanür oder Cyanid enthalten und dennoch weder die Reactionen der Cyanverbindungen oder der Blauſäure, noch jene des Eiſens, Kobalts oder Chroms äußern. Außerdem ſind die eiſenblauſauren Verbindungen keineswegs

giftig, ſelbſt wenn ſie auflöslich ſind, während alle auflöslichen Cyanüre heftige Gifte darſtellen. Die Sauerſtoffſäuren entwickeln daraus keine Blauſäure, ſetzen aber eine beſondere Säure in Freiheit, deren Geſchichte uns jetzt beſchäftiget, und welche, wie wir oben geſagt haben, durchaus keine ganz gebildete Blauſäure enthält.

Es bleibt nun noch eine Meinung zu beſprechen übrig, die in jeder Beziehung betrachtet zu werden verdient. Es genügt zu ſagen, daß dieſe Meinung von Gay-Luſſac unterſtützt wird, um zu beweiſen, daß ſie durch wichtige und beſtimmte Beweisgründe geltend gemacht werden kann. Dieſe Meinung beſteht in der Annahme, daß die Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure eine Waſſerſtoffſäure mit einem ternären Radikal ſey.

Porrett, der Entdecker der Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure, hatte ſie ſchon als eine aus Kohlenſtoff, Eiſen, Stickſtoff und Waſſerſtoff beſtehende Säure betrachtet.

Robiquet hatte auch die Abweſenheit des Sauerſtoffs in dieſer Säure aus der Unterſuchung der Produkte ihrer trockenen Deſtillation erkannt; dieſer Chemiker hatte ſogar zuerſt bemerkt, daß man in dieſer Säure ein mit Waſſerſtoff verbundenes Radikal annehmen könne. Berzelius, welcher die Schlüſſe Robiquets in Beziehung auf die Abweſenheit des Sauerſtoffs beſtättigte, hat aus dieſem Körper keine beſondere Waſſerſtoffſäure, ſondern, wie wir oben geſehen haben, ein ſaures Salz gemacht.

Gay-Luſſac hat aus der Natur des Niederſchlags, der beim Vermiſchen dieſer Säure mit Metalllöſungen entſteht, geſchloſſen, daß die Säure ſelbſt beſtehen müſſe aus

4 Atomen Waſſerſtoff,
1 Atom Eiſen,
3 Atomen Cyan.

Anſtatt wie Berzelius darin eine Verbindung von 2 Atomen Cyanwaſſerſtoffſäure und 1 Atom Eiſencyanür zu ſehen, hat Gay-Luſſac daraus eine wirkliche Waſſerſtoffſäure gemacht, deren Radikal aus 1 Atom Eiſen und 3 Atomen Cyan beſtünde. Wir wollen hier die Worte anführen, womit ſich Gay-Luſſac über dieſen Gegenſtand ausſpricht:

„Dieſe Säure gibt bei Gegenwart eines Metalloxydes „kein Pruſſiat, ſondern ein Cyanoferrür; anderſeits verbin„det ſich, wenn man ein Cyanoferrür durch eine Waſſerſtoff„ſäure, z. B. Schwefelwaſſerſtoffſäure zerſetzt, der Waſſerſtoff „der Waſſerſtoffſäure mit dem Cyaneiſen, und bildet Cyaneiſen„waſſerſtoffſäure. Uebrigens iſt die Theorie der Cyanoferrüre „und Cyaneiſenwaſſerſtoffverbindungen genau dieſelbe wie jene „der Sulfüre und Schwefelwaſſerſtoffverbindungen, der Chlo„rüre und Hydrochlorate.

„Es iſt gewiß zu frühzeitig, einem noch hypothetiſchen, „oder wenigſtens noch nicht iſolirten Stoff den Namen Cyan„eiſen, Cyanoferre, zu geben; einerſeits betrachte ich aber „ſeine Exiſtenz als ſehr wahrſcheinlich, und anderſeits drückt „die von mir gewählte Benennung genau die Weiſe aus, wie „ich die Natur der Tripelpruſſiate auffaſſe.“

Man ſieht, daß das von Liebig Ferrocyan genannte Radikal kein anderes als das Cyaneiſen, Cyanoferre von Gay-Luſſac iſt; es iſt demnach unrecht, daß einige Chemiker, und beſonders Graham dieſe Hypotheſe Liebig zugeſchrieben haben.

Die Annahme, daß das Eiſen ein integrirender Beſtandtheil des negativen Radikals in den Ferrocyanüren ſei, gewinnt noch mehr Wahrſcheinlichkeit, wenn man bedenkt, daß das in dieſer Säure und deren Salzen vorhandene Eiſen weder durch Alkalien, noch durch Schwefelwaſſerſtoffammoniak, überhaupt durch keines der zur Entdeckung des Eiſens in einer Auflöſung gebräuchlichen Reagentien aufgefunden werden kann. Ferners kann in den Ferrocyanverbindungen das Eiſen durch kein anderes Metall erſetzt werden.

Dieſe Thatſachen waren für Graham entſcheidend genug, um die Theorie aufzugeben, nach welcher die Pruſſianverbindungen Formeln bekommen, welche mit den von uns angenommenen übereinſtimmen, indem das Eiſen außerhalb des Radikals befindlich gedacht wird.

Wir erkennen ſelbſt die Gültigkeit der Einwürfe an, die man gegen die für die Pruſſiate angewandte Theorie des Pruſſians gemacht hat; aber dennoch haben wir geglaubt, ſie beibehalten zu können, in Betracht, daß man bei der Annahme

des Ferrocyans auch ein neues beſonderes Radikal, das Ferridcyan, welches im rothen Cyaneiſenkalium vorhanden wäre, und außerdem noch wenigſtens zwei andere dem letzteren analoge Radikale, welche anſtatt des Eiſens Kobalt oder Chrom enthalten, annehmen müſſe. Nach unſerer Ueberzeugung wären die von uns aufgeſtellten Beziehungen zwiſchen den Formeln der drei parallelen Reihen, von welchen jede vom mehr oder minder verdichteten Cyanmolekul ausgeht, für die Philoſophie der Wiſſenſchaft nicht verloren. Viele Formeln der erſten Reihe des Cyans haben ſchon ihnen entſprechende in der Pruſſianreihe, und ohne Zweifel wird man durch andauernde Bemühungen die in dieſen Reihen noch beſtehenden Lücken ausfüllen können. Es iſt dieß ein Feld zu intereſſanten Unterſuchungen.

Pruſſianüre.

4201. Dieſe Verbindungen ſind auch Eiſenchyazate, Pruſſiate, eiſenblauſaure Salze, Cyaneiſenverbindungen oder Cyanoferrüre, Ferrocyanüre und Ferrocyanide genannt worden.

Wir wollen dieſe Verbindungen in zwei Hauptklaſſen bringen, deren gemeinſchaftlicher Charakter iſt, daß ſie wenigſtens zwei verſchiedene Metalle in Verbindung mit den Elementen des Cyans enthalten.

Die erſte Klaſſe iſt die der Pruſſianoferrüre mit der Formel:

$$Cy_6 \begin{cases} Fe \\ 2\,M. \end{cases}$$

Die Glieder der zweiten Klaſſe haben eine minder einfache Conſtitution. Das rothe Pruſſianeiſenkalium, welches als Typus für dieſe Verbindungen aufgeſtellt werden kann, hat zur Formel:

$$Cy_{12} \begin{cases} Fe_2 \\ Kl_3. \end{cases}$$

Die zu dieſer Klaſſe gehörenden Verbindungen wollen wir Pruſſianoferride nennen.

Eigentliche Pruſſianoferrüre. Prussianoferrures.

4202. Dieſe Verbindungen können durch Behandlung von einfachen Metalloxyden mit Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure gebildet

werden; es entſteht dabei Waſſer und eine Verbindung von der Formel

$$Cy_6 \left\{ \begin{array}{l} Fe \\ 2\,M. \end{array} \right.$$

Die alkaliſchen Pruſſianoferrüre können auch noch auf andere Weiſe entſtehen. Das Pruſſianeiſenkalium wird im Großen in den Fabriken bereitet und iſt unter dem Namen Blutlaugenſalz bekannt.

Die löslichen Pruſſianoferrüre kann man auch durch Kochen der Auflöſung eines löslichen Cyanürs, z. B. des Cyankaliums mit Eiſendrehſpänen bereiten; es entweicht Waſſerſtoff unter gleichzeitiger Bildung von Pruſſianeiſenkalium; ein Drittel vom Kalium oxydirt ſich und bleibt aufgelöst.

Alle Pruſſianoferrüre werden beim Glühen in einem verſchloſſenen Gefäße zerſetzt; die alkaliſchen Pruſſianüre liefern dabei einen aus alkaliſchem Cyanür und Vierfach-Kohleneiſen beſtehenden Rückſtand und Stickſtoff, welcher entweicht.

Die Pruſſianoferrüre der vierten und fünften Abtheilung zerſetzen ſich in Stickſtoff und Doppel-Vierfachkohlenmetall.

Jene der letzteren Abtheilungen entwickeln Cyan, und das Metall bleibt mit Vierfach-Kohleneiſen gemengt zurück.

In allen Pruſſianoferrüren kann die Gegenwart des Eiſens nur durch ſolche Reagentien nachgewieſen werden, welche das Pruſſianoferrür unter Oxydation der Baſen zerſtören.

Die Pruſſianoferrüre der alkaliſchen Metalle und jene der Metalle der alkaliſchen Erden löſen ſich in Waſſer auf. Dieſe Verbindungen enthalten gewöhnlich eine gewiſſe Menge Kryſtalliſationswaſſer, welches ſie in der Hitze oder in der Kälte durchs Trocknen im luftleeren Raume verlieren können.

Die von den Grundlagen der Erden und von den eigentlichen Metallen gebildeten Pruſſianoferrüre ſind meiſtens unlöslich und geben vor der Zerſetzung in der Hitze ihr Waſſer nicht ganz ab.

Dieſe unlöslichen Pruſſianoferrüre können leicht erhalten werden, wenn man ein lösliches Pruſſianoferrür, z. B. Pruſſianeiſenkalium in die Auflöſung eines Metalloxydſalzes gießt. Man bekommt dann ein metalliſches Pruſſianoferrür:

$$Cy_6 \left\{ \begin{array}{l} Fe \\ 2\,M. \end{array} \right.$$

Mehrere dieſer Niederſchläge haben auffallende Farben, die bei analytiſchen Unterſuchungen geeignet ſind, die in der geprüften Auflöſung enthaltenen Metalle erkennen zu laſſen.

Nach Bunſen verbinden ſich Zink-, Kupfer- und Queckſilber-Pruſſianoferrür mit Ammoniak, wodurch im allgemeinen kryſtalliſirbare Doppelverbindungen entſtehen.

Die ſtarken Säuren bilden bei gewöhnlicher Temperatur mit den auflöslichen Pruſſianoferrüren Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure und ein neues Alkaliſalz. Eine analoge Reaction erfolgt bei Behandlung des Pruſſianeiſenbleis durch Salzſäure oder Schwefelwaſſerſtoff, wobei Chlor- oder Schwefelblei und Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure entſtehen. Geſchieht die Behandlung in der Wärme, ſo bildet ſich unter Blauſäure-Entwicklung ein an der Luft ſich bläuender weißer Niederſchlag von Eiſencyanür.

In Berührung mit concentrirter Schwefelſäure können die gepulverten Pruſſianoferrüre merkwürdige Verbindungen mit dieſer Säure bilden. Einige derſelben, z. B. Pruſſianeiſenkalium löſen ſich darin zu einer farbloſen Flüſſigkeit auf, welche, wenn man ſie an die Luft ſtellt, in dem Maaße, als die Säure ſich verdünnt, eine kryſtalliniſche Verbindung abſcheidet. Dieſe Verbindung beſteht aus dem Pruſſianoferrür und Schwefelſäure. Das Pruſſianoferrür ſpielt darin die Rolle der Baſis, ſo wie das Chlorkalium im Peligot'ſchen Salze die Rolle einer Baſis in Beziehung auf die Chromſäure hat. Wird die Auflöſung mit einer zu großen Menge Waſſers verdünnt, ſo präcipitirt ſich das Pruſſianoferrür, wenn es unlöslich iſt; iſt es auflöslich, ſo zerſetzt es ſich in Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure und in ein ſchwefelſaures Salz.

Die Pruſſianoferrüre, welche ſich in concentrirter Schwefelſäure nicht auflöſen, verbinden ſich aber dennoch damit, wobei ſie ihre Farbe verlieren und kleiſterartig anſchwellen.

Kaliumpruſſianoferrür. Prussianoferrure de potassium. (Pruſſianeiſenkalium.)

4023. Dieſe Verbindung wird auch oft gelbes blauſaures Kali, blauſaures Eiſenkali, Ferrocyankalium, gelbes Cyaneiſenkalium, Kaliumeiſencyanür,

Blutlaugenſalz genannt. Man bereitet ſie im Großen durch Vermengung thieriſcher, d. h. ſtickſtoffhaltiger Stoffe, wie getrockneten Blutes, Hörner, Klauen, ꝛc. mit Pottaſche und Glühen des Gemenges. Man löst die calcinirte Maſſe in Waſſer auf und ſetzt zur Auflöſung ſchwefelſaures Eiſenoxydul, bis das Cyankalium in Pruſſianeiſenkalium verwandelt iſt, was man daran erkennt, daß das ſich bildende Berlinerblau nicht mehr zerſetzt wird. Die Flüſſigkeit wird dann zur Kryſtalliſation abgedampft, das zuerſt herauskryſtalliſirende ſchwefelſaure Kali abgeſchieden und die Löſung hierauf noch weiter verdampft. Das Pruſſianoferrür kryſtalliſirt nun heraus, aber es muß durch wiederholte Kryſtalliſation vom beigemengten ſchwefelſauren Kali gereiniget werden.

Die Operation wird gewöhlich im Großen in eiſernen Gefäßen oder in Reverberiröfen mit gußeiſernem Boden vorgenommen. Iſt die Maſſe beim Calciniren flüſſig geworden, ſo läßt man ſie erkalten und kocht ſie dann mit Waſſer aus. Die filtrirte Flüſſigkeit liefert beim Erkalten eine reichliche Menge von Blutlaugenſalz-Kryſtallen.

Liebig hat in neuerer Zeit die Theorie der Reactionen aufzuklären geſucht, die während der Bereitung des Pruſſianeiſenkaliums vor ſich gehen.

Er bemerkt zuerſt, daß die Temperatur, der man das Gemeng von kohlenſaurem Kali und thieriſcher Subſtanz ausſetzt, viel höher ſei als jene, bei der die Zerſetzung des Pruſſianeiſenkaliums vor ſich gehe. Auch enthalte das mit Eiſen geſchmolzene Gemeng kein Pruſſianoferrür, wohl aber Cyankalium, gemengt mit einer großen Menge Eiſen und Kohleneiſen im fein zertheilten Zuſtande. Würde man die Maſſe mit kaltem Waſſer behandeln, ſo bekäme man aus der unmittelbar filtrirten Auflöſung kein Pruſſianeiſenkalium; erhitze man aber die Flüſſigkeit bei Berührung mit der Luft einige Stunden lang, ſo finde ſehr lebhafte Abſorption von Sauerſtoff und gelbe Färbung dieſer Flüſſigkeit ſtatt. Es bilde ſich viel Pruſſianeiſenkalium, welches zuvor nicht präexiſtirte. Bei dieſer Reaction gehe ein Theil des Kaliums vom Cyankalium unter Sauerſtoff-Aufnahme in Kali über. Das freigewordene Cyan verbinde ſich mit dem vorhandenen Eiſen und Cyankalium zu Pruſſianeiſenkalium.

Arbeitet man, anſtatt die Flüſſigkeit, welche Cyankalium und metalliſches Eiſen enthält, bei Zutritt der Luft zu erhitzen, bei Abſchluß von Luft, ſo finde die Bildung des Pruſſianoferrürs ebenfalls ſtatt, aber ſie werde in dieſem Falle durch Zerſetzung des Waſſers bedingt; es entwickle ſich Waſſerſtoff, und ein Drittel des Kaliums bemächtige ſich des Sauerſtoffs vom zerſetzten Waſſer, um ſich in Kali zu verwandeln.

Bringt man mit Waſſer Cyankalium und Schwefeleiſen in Berührung, ſo bilde ſich auch Blutlaugenſalz und Schwefelkalium, und zwar in dieſem Falle ohne Waſſerſtoffentwicklung.

Es ſey leicht zu beweiſen, daß das Blutlaugenſalz bei der Bereitung im Großen in der calcinirten Maſſe nicht exiſtire; denn behandelt man dieſe mit Weingeiſt von 40 Proc., ſo werde alles Cyankalium gelöst und aus der durch Weingeiſt erſchöpften Maſſe ziehe Waſſer kein Pruſſianoferrür aus. *)

Will man in den Laboratorien das Pruſſianeiſenkalium im Kleinen bereiten, ſo wählt man hierzu käufliches Berlinerblau. Man reiniget dieſes zuerſt von den fremden Stoffen, wie Thonerde und Eiſencyanür durch Behandlung mit verdünnter Schwe-

---

*) Der von Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVIII, 20) gemachte Schluß, daß beim Glühen von Stickſtoffkohle, Pottaſche und Eiſen ſich bloß Cyankalium bilde und das Pruſſianeiſenkalium erſt beim Auflöſen der geſchmolzenen Maſſe in Waſſer durch Einwirkung auf das Eiſen und deſſen Auflöſung entſtehe, iſt nach Verſuchen von Runge (Pogg. Ann. LXVI, 95) nur ſcheinbar und vielleicht nur bei einem Verſuch im Kleinen, aber nicht im Großen richtig. Das Pulver einer regelrecht in Eiſen gemachten Schmelze von 400 Pfunden Pottaſche, 400 Pfunden Hornkohle und 10 Pfunden Eiſen war nicht, wie es Liebig angiebt, durch Auswaſchen mit wäſſerigem Weingeiſt in zwei Theile zu theilen, wovon der eine flüſſige das Cyankalium enthalten ſoll und der unauflösliche Rückſtand das Eiſen, ſondern man erhielt zwei Flüſſigkeitsſchichten, eine ſchwere, welche Pottaſchenlöſung war, und eine leichtere, die nur etwas Cyankalium enthielt. Dagegen gab der mit Branntwein ausgewaſchene ſchwarze Rückſtand beim Auslaugen mit heißem Waſſer Pruſſianeiſenkalium, und zwar in derſelben Menge, wie man es aus der Schmelze auf gewöhnlichem Wege erhält.

Daraus ſchließt Runge, daß das im Branntwein unlösliche Pruſſianeiſenkalium ſchon fertig gebildet in der geſchmolzenen Maſſe enthalten ſein muß, und nicht erſt dadurch entſteht, daß das Cyankalium beim Auflöſen in Waſſer Eiſen auflöst. Wäre dieſem ſo, ſo müßten die Auslaugepfannen, welche von Eiſenblech ſind, ſehr angegriffen werden, was nicht geſchieht, da ſie zehn und mehr Jahre halten, und nur durch Verbrennen unbrauchbar werden. D. Ueberſ.

felſäure und Auswaſchen mit Waſſer. Das ſo gereinigte Berlinerblau wird mit verdünnter Kalilauge gekocht; man ſetzt das Berlinerblau ſo lange zur alkaliſchen Flüſſigkeit, bis die blaue Farbe nicht mehr verändert wird. Bei dieſer Reaction verliert das Kali ſeinen Sauerſtoff, der ſich auf einen Theil Eiſens vom Berlinerblau wirft, und das Kalium begibt ſich zum Cyan an die Stelle des oxydirten Eiſens. Die $\frac{4}{7}$ des Eiſens vom Berlinerblau werden auf dieſe Weiſe oxydirt.

Das Pruſſianeiſenkalium kryſtalliſirt in großen, an den Endkanten und Ecken abgeſtumpften vierſeitigen kurzen Säulen oder Tafeln. Es hat eine citronengelbe Farbe, ein ſpecifiſches Gewicht von 1,83 und einen bitterlichſalzigen Geſchmack. Es wirkt nicht giftig, ſondern nach Art der Alkaliſalze nur abführend. Bei 100° verliert es 12,8 Proc. Waſſer, was 3 Atom. gleichkommt. In der Kälte bedarf es 4 Theile Waſſer zur Auflöſung; in der Siedhitze löst es ſich in 2 Theilen Waſſer auf. Es iſt unlöslich in Alkohol, welcher es aus ſeiner wäſſerigen Löſung präcipitirt.

In der Glühhitze wird das Pruſſianeiſenkalium zerſetzt; es bleibt ein Gemeng von Vierfach-Kohleneiſen und Cyankalium oder auch cyanſaurem Kali, wenn man es bei Zutritt von Luft glüht, zurück.

Concentrirte Schwefelſäure verbindet ſich mit dieſem Salze zu einem kryſtalliniſchen Körper.

Salpeterſäure und Chlor verwandeln das Kaliumpruſſianoferrür in Pruſſianoferrid, $Cy_6\ Kl_3 + Cy_6\ Fe_2$, oder rothes Cyaneiſenkalium.

Rothes Queckſilberoxyd zerſetzt bei Berührung mit Waſſer und mittelſt gelinder Wärme das Pruſſianeiſenkalium; es entſtehen Cyanqueckſilber, Aetzkali und Eiſenoxyd; eine kleine Menge Eiſen bleibt aber doch immer hartnäckig als Cyanür zurück.

Nach Preuß löst ſich das Jod in der Wärme reichlich in einer Auflöſung des Pruſſianeiſenkaliums zu einer ſchwarzen Flüſſigkeit auf. Setzt man zu einer heißen und concentrirten Auflöſung nur ſo viel Jod, daß ſie olivengrün gefärbt wird, ſo erhält man beim Erkalten gelbe ſeidenartige Kryſtalle, die Preuß für eine Verbindung von 1 Atom Jodkalium und 1 Atom Kaliumpruſſianoferrid hält:

$$Kl\ I_2\ (Fe_2\ Cy_6,\ Kl_3\ Cy_6).$$

Das Pruſſianeiſenkalium kann ſich mit Cyanqueckſilber zu einem kryſtalliniſchen Körper verbinden. Man erhält dieſes Doppelſalz nach Kane durch Eindampfen einer Auflöſung, welche 2 Theile Cyanqueckſilber und 1 Theil gelbes Pruſſianeiſenkalium enthält. Die beim Abdampfen ſich abſetzenden Kryſtalle ſind jenen des Blutlaugenſalzes ähnlich. Dieſe Kryſtalle enthalten Waſſer, welches ſie in der Wärme verlieren können. Sie haben zur Formel:

$$Cy_6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2\,Kl \end{matrix} \right. + 3\,Cy_2\,Hg.$$

Bei der Bereitung des Cyanqueckſilbers mittelſt ſchwefelſauren Queckſilberoxydes und gelben Pruſſianeiſenkaliums kann obige Verbindung entſtehen, wenn man einen Ueberſchuß von Blutlaugenſalz anwendet.

Das gelbe Pruſſianeiſenkalium bewirkt in den Eiſenoxydulſalzen einen grünlichweißen Niederſchlag, der durch Behandlung mit Chlor oder Salpeterſäure in Berlinerblau verwandelt wird. In Berührung mit der Luft zieht der grünlichweiße Niederſchlag Sauerſtoff an und wird blau. Der zuerſt erhaltene weiße Niederſchlag iſt Pruſſianeiſenkalium, welches mehr Eiſen und weniger Kalium enthält als das angewandte gelbe Pruſſianeiſenkalium.

In den Auflöſungen der Eiſenoxydſalze bewirkt das Pruſſianeiſenkalium ſogleich die Bildung eines ſchön blauen Niederſchlags, welcher Berlinerblau iſt. Daher wird das Pruſſianeiſenkalium auch zur Entdeckung des Eiſens in Auflöſungen angewendet. Seine Anwendung erfordert aber einige Vorſicht, denn wenn die Flüſſigkeit freies Alkali enthält, ſo gibt das Pruſſianeiſenkalium keinen Niederſchlag von Berlinerblau. Wendet man anderſeits eine ſehr ſaure Flüſſigkeit an, ſo wird das gelbe Pruſſianoferrür ſelbſt zerſetzt und kann einen Niederſchlag oder eine Färbung geben, die mit Unrecht auf die Gegenwart des Eiſens ſchließen laſſen könnten. Die freie Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure wird nämlich in Berührung mit der Luft zerſetzt und gibt Berlinerblau.

Gießt man eine Auflöſung des Pruſſianeiſenkaliums in ein anderes aufgelöstes Metalloxydſalz als in ein Eiſenſalz, ſo erhält man im Allgemeinen einen Niederſchlag von einem Pruſ-

ſianoferrür, worin die 2 Atome des Alkalimetalls durch 2 Atome des Metalls, deſſen Auflöſung man angewandt hat, erſetzt ſind, weßhalb in dieſer Beziehung die Conſtitution des Niederſchlages von jener des auflöslichen Pruſſianoferrürs nicht verſchieden iſt. So wird alſo das Pruſſianeiſenkalium z. B. in einer Auflöſung des eſſigſauren Bleioxyds einen Niederſchlag hervorbringen, der folgende Formel beſitzt:

$$Cy_6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2\,Pb. \end{matrix} \right.$$

An die Stelle des Bleioxydes kann eine große Zahl Metalle treten, wobei die Conſtitution des Niederſchlags immer dieſelbe bleiben wird.

Die Formel des kryſtalliſirten Pruſſianeiſenkaliums iſt:

$$Cy_6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2\,Kl \end{matrix} \right. + 3\,H_2\,O.$$

Dieſe Formel gibt:

1 Atom Pruſſian	989,73	37,27
1 Atom Eiſen	339,12	12,80
2 Atome Kalium	979,83	37,11
1 Atom entwäſſertes Salz . .	2308,77	87,18
3 Atome Waſſer	337,44	12,82
1 Atom kryſtalliſirtes Salz. .	2646,21	100,00.

4204. Es ſcheint nicht, daß man die Pruſſianoferrüre auf andauernde Weiſe der Wirkung ſchwacher oxydirender Reagentien ausgeſetzt habe. Es wäre aber intereſſant, die Pruſſianüre in cyanurſaure Salze verwandeln zu können; dieſes Experimental-Reſultat wäre ſogar das einzige, woraus man beſtimmt ſchließen könnte, daß die Theorie des Cyaneiſens oder Ferrocyans aufgegeben werden müſſe.

Um das auf die Geſchichte des gelben Pruſſianeiſenkaliums Bezug Habende zu beſchließen, wollen wir in folgender Tabelle die Niederſchläge zuſammenſtellen, welche durch dieſe Verbindung in den Salzlöſungen entſtehen.

Alkalimetalle	Kein Niederſchlag.
Magneſium, Beryllium, Aluminium	Kein Niederſchlag.
Yttrium	Weißer Niederſchlag, aber kein Niederſchlag im eſſigſauren Salze.

Cerium	Weißer Niederſchlag.
Thorium	Weißer Niederſchlag.
Zirkonium	Weißer oder zeiſiggelber, im Ueberſchuß des Reagens auflöslicher Niederſchlag.
Mangan	Weißer, bald pfirſichblüthroth werdender Niederſchlag.
Eiſenoxydul	Reichlicher weißer, an der Luft blau werdender Niederſchlag.
Eiſenoxyd	Reichlicher dunkelblauer Niederſchlag.
Zinn	Weiß.
Zink	Weiß.
Kadmium	Weiß.
Kobalt	Grasgrün.
Nickel	Blaß Apfelgrün.
Chrom	Graugrün.
Molybdän	Dunkelbraun.
Vanadium	Citronengelb, ins Grüne ſich ziehend.
Antimon	Weiß.
Titan	Rothbraun, löslich im Ueberſchuß des Reagens.
Uran	Blutroth.
Wismuth	Weiß.
Kupferoxydul	Weiß.
Kupferoxyd	Rothbraun.
Blei	Weiß, mit einem Stich ins Gelbe.
Queckſilberoxyd	Weiß, ſich ſchnell in lösliches Cyanqueckſilber und an der Lauft blau werdendes Eiſencyanür zerſetzend.
Silber	Weiß, an der Luft bläulich werdend.
Palladium	Olivengrün.

Rhodium . . . . Nichts.
Platin . . . . Kein Pruſſianniederſchlag.
Gold . . . . Kein Niederſchlag.

Ammoniumpruſſianoferrür. Prussianoferrure d'Ammonium.

4205. Dieſer Körper hat eine jener des vorhergehenden ganz analoge Zuſammenſetzung und enthält auch dieſelbe Menge Kryſtalliſationswaſſers. Die Kryſtalle des Pruſſianeiſenammoniums ſind iſomorph mit jenen des Pruſſianeiſenkaliums.

Seine Formel iſt:

$$Cy_6 \left\{ \begin{array}{l} Fe \\ 2\,Az_2\,H_8 \end{array} \right. + 3\,H_2\,O.$$

Man erhält dieſe Verbindung durch Erwärmung eines Gemenges von Pruſſianeiſenblei und kohlenſaurem Ammoniak, wobei kohlenſaures Bleioxyd entſteht; nach dem Filtriren und Abdampfen kryſtalliſirt das Pruſſianeiſenammonium heraus.

Die erhaltenen Kryſtalle haben ungefähr dieſelbe Farbe wie das Pruſſianeiſenkalium: ſie verändern ſich nicht an der Luft, löſen ſich in Waſſer und ſind unlöslich in Alkohol.

Kochendes Waſſer zerſetzt dieſe Verbindung in Cyanwaſſerſtoff-Ammoniak und Eiſencyanür.

Läßt man gleiche Theile Pruſſianeiſenkalium und ſalzſaures Ammoniak mit 6 Theilen Waſſer kochen und ſcheidet man den gebildeten Niederſchlag durch Filtriren ab, ſo erhält man beim Eindampfen der filtrirten Flüſſigkeit Kryſtalle, deren Zuſammenſetzung nach Bunſen durch folgende Formel ausgedrückt wird:

$$Cy_6 \left\{ \begin{array}{l} Fe \\ 2\,Az_2\,H_8 \end{array} \right. + Ch_2\,Az_2\,H_8 + 3\,H_2\,O.$$

Eine analoge Verbindung bekommt man nach Himly und Bunſen durch Kryſtalliſiren einer Auflöſung von Bromammonium und Pruſſianeiſenammonium in Waſſer. Dieſelbe gleicht ſowohl in ihrem Aeußern als auch in ihrer Zuſammenſetzung der vorhergehenden Verbindung vollkommen.

Natriumpruſſianoferrür. Es kryſtalliſirt in rechtwinkligen vierſeitigen Prismen mit zweiflächiger Zuſpitzung; an der Luft verwittert es unter Verluſt von 39 Proc. Waſſer,

was 12 Atomen Kryſtalliſationswaſſer entſpricht. In Alkohol iſt es unlöslich, löslich in $4\frac{1}{2}$ Theilen kalten Waſſers.

Um es zu bereiten, läßt man Berlinerblau mit einer Auflöſung von kohlenſaurem Natron kochen.

Baryumpruſſianoferrür. Man kann es durch Behandlung von Berlinerblau mit Barytwaſſer in der Wärme erhalten. Das Pruſſianeiſenbaryum, welches, beſonders in der Kälte, ſehr wenig auflöslich iſt, ſcheidet ſich beim Erkalten als kleine gelbe plattgedrückte, rechtwinklige, vierſeitige Prismen aus, die an den Enden mit einer gegen die Flächen des Prismas gerichteten Zuſchärfung verſehen ſind. Dieſe Kryſtalle erfordern ungefähr 100 Theile kochenden und 1900 Theile kalten Waſſers zur Auflöſung; ſie verlieren 16,58 Proc. Waſſer bei 40° und 18 Proc. oder 6 Atome bei höherer Temperatur. Die Formel für dieſe Verbindung iſt:

$$Cy_6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2\,Ba \end{matrix} \right. + 6\,H_2\,O.$$

Strontiumpruſſianoferrür. Man bereitet es durch Behandlung von Berlinerblau mit kochendem Strontianwaſſer, oder durch Auflöſung von kohlenſaurem Strontian in Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure. Die durch öfteres Umkryſtalliſiren gereinigten Kryſtalle dieſes Salzes ſind rein blaßgelbe rhombiſche Säulen mit ſchief aufgeſetzter Endfläche und abgeſtumpften Seitenkanten. Sie löſen ſich in ungefähr 2 Theilen kalten Waſſers; in weniger als einem Theile heißen und nur in geringer Menge in Weingeiſt auf, zerfließen nicht an der Luft, ſondern verwittern unter Verluſt von 21 Proc. oder der Hälfte ihres Kryſtalliſationswaſſers; bei 100° verlieren ſie 38,6 Proc. was 14 Atomen gleichkommt; 1 Atom Waſſer bleibt aber bei dieſer Temperatur noch zurück und wird wahrſcheinlich erſt bei höherer Temperatur ausgetrieben. Die Zuſammenſetzung dieſes Salzes wird nach Bette ausgedrückt durch die Formel:

$$Cy_6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2\,Sr \end{matrix} \right. + 15\,H_2\,O.$$

Calciumpruſſianoferrür. Es wird erhalten, wenn Berlinerblau mit Kalkmilch gekocht wird. Es iſt ſo auflöslich, daß man die Auflöſung bis zur Syrupsconſiſtenz eindampfen muß, damit das Salz nach einigen Tagen herauskryſtalliſiren

kann. Die Kryſtalle ſind blaßgelbe, geſchobene, plattgedrückte vierſeitige Prismen, welche an den beiden Enden durch zwei transverſale Zonen von Flächen geſchloſſen erſcheinen, die gegen die ſchmäleren Flächen des Prismas gerichtet ſind. Dieſe Kryſtalle enthalten 41,3 Proc. Kryſtalliſationswaſſer und haben zur Formel:

$$Cy_6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2\,CaO \end{matrix} \right. + 12\,H_2\,O.$$

Mangneſiumpruſſianoferrür. Dieſe Verbindung hat Bette durch Auflöſung von kohlenſaurer Magneſia in Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure und freiwilliges Verdunſten der filtrirten Flüſſigkeit als ſchwach gelbliche, an der Luft unveränderliche, in 3 Theilen kalten Waſſers lösliche, kleine nadelförmige, zu ſternförmigen Gruppen vereinigte Kryſtalle erhalten. Ihre Formel iſt:

$$Cy_6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2\,Mg \end{matrix} \right. + 10\,H_2\,O.$$

Eiſenpruſſianoferrür. Die Verbindung, welche Cy_6, 3 Fe zur Formel hätte, ſcheint nicht zu beſtehen; der weiße Niederſchlag, der beim Vermiſchen einer Auflöſung von Pruſſianeiſenkalium mit der Auflöſung eines Eiſenoxydulſalzes entſteht, enthält nach Berzelius Kalium; dieſer Niederſchlag iſt nach dieſem Chemiker ſo zuſammengeſetzt, daß dafür nach unſerer Anſicht folgende Formel aufzuſtellen wäre:

$$Cy_6, \left\{ \begin{matrix} 2\,Fe \\ Kl \end{matrix} \right. + Cy_6,\ 3\,Fe.$$

Die Analyſe des weißen Niederſchlages iſt aber mit ſo großen Schwierigkeiten verbunden, daß man über ſeine wirkliche Formel im Zweifel bleiben muß.

Dieſe ſonderbare Thatſache, daß die Verbindung Cy_6, 3 Fe nicht bei dem Umſtande entſteht, den man als den günſtigſten zu ſeiner Bildung halten kann, kann als ein Einwurf gegen die auf die Cyaneiſenverbindungen angewandte Theorie des Pruſſianogens angeſehen werden.

Zinkpruſſianoferrür. Gießt man die Auflöſung von Pruſſianeiſenkalium in ein Zinkſalz, ſo erhält man einen weißen Niederſchlag, der auch nicht

$$Cy_6, \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2\,Zn \end{matrix} \right.$$

zur Formel hat. Er enthält nämlich Kalium. Um den unlöslichen Körper von obiger Zuſammenſetzung zu erhalten, muß man Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure in eine Auflöſung von eſſigſaurem Zinkoxyd gießen. Auf dieſe Weiſe bekommt man reines weißes Pruſſianeiſenzink. *)

Kupferpruſſianoferrür. Die löslichen Kupferoxydſalze geben beim Behandeln mit gelbem Pruſſianeiſenkalium einen rothbraunen Niederſchlag von Pruſſianeiſenkupfer:

$$Cy_6, \left\{ \begin{array}{l} Fe \\ 2\,Cu. \end{array} \right.$$

Dieſer Niederſchlag iſt unlöslich in Säuren. Eine Flüſſigkeit, welche nur $\frac{1}{10000}$ Kupferoxyd enthält, liefert noch einen merklichen Niederſchlag auf Zuſatz von gelbem Pruſſianeiſenkalium. Dieſes Reagens iſt daher vorzüglich zur Entdeckung der Gegenwart des Kupfers geeignet. **)

4206. Wir wollen bei der Geſchichte der übrigen eigentlichen metalliſchen Pruſſianoferrüre nicht verweilen. Dieſe Pruſſianoferrüre werden durch doppelte Zerſetzung erhalten, wenn man die Auflöſung des gelben Pruſſianeiſenkaliums mit der Auflöſung eines Metallſalzes vermiſcht, deſſen Baſis nur 1 Atom Sauerſtoff enthält. Ihre Zuſammenſetzung wird immer ausgedrückt durch die Formel:

$$Cy_6, \left\{ \begin{array}{l} Fe \\ 2\,M. \end{array} \right.$$

M iſt in dieſer Formel das Metall, deſſen Auflöſung man zur Zerſetzung anwendet, alſo z. B. Zink, Kupfer, Queckſilber, Silber, Wismuth, Mangan, Kobalt, Nickel.

Die nämlichen Niederſchläge werden in den meiſten Fällen auch durch freie Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure erhalten.

Es wäre unnütz, ſich bei der einzelnen Beſchreibung jedes

---

*) Jonas (J. f. prakt. Chem. XXXVII, 252) hat kürzlich die Beobachtung gemacht, daß ſich Pruſſianeiſenzink bilde, wenn reines Berlinerblau in etwas Oxalſäure haltigem Waſſer vertheilt und dieſe Flüſſigkeit zu einer hinreichenden Menge Salzſäure geſetzt wird, worin ſich metalliſches Zink befindet. D. Ueberſ.

**) Das mittelſt eines löslichen Kupferoxydſalzes und Pruſſianeiſenkaliums dargeſtellte Pruſſianeiſenkupfer iſt auch nie rein, ſondern enthält wie der auf analoge Weiſe erhaltene Zinkniederſchlag immer etwas Kalium (ſ. Williamſon, Ann. d. Ch. u. Pharm. LVII, 245). D. Ueberſ.

dieſer Niederſchläge aufzuhalten. Ihre Farben findet man in der weiter oben aufgeſtellten Tabelle angegeben.

Pruſſianoferrüre mit drei verſchiedenen Metallen.

4207. Das Pruſſian kann Pruſſianoferrüre bilden, welche von den bereits beſchriebenen dadurch verſchieden ſind, daß von den 2 Atomen Kalium des Pruſſianeiſenkaliums nur ein einziges durch ein anderes Metall verdrängt und erſetzt wird. Man erhält ſo eine neue Reihe von Verbindungen mit folgender Formel: Cy_6 (Fe, Kl, M).

M kann Baryum, Strontium, Magneſium, Mangan, Kupfer ꝛc. ſeyn.

Berzelius betrachtet dieſe Verbindungen als das Reſultat der Vereinigung von zwei Doppelcyanüren. Die allgemeine Formel dafür wäre nach dieſer Anſicht:

$$(2\,Kl\,Cy_2 + Fe\,Cy_2) + (2\,M\,Cy_2 + Fe\,Cy_2).$$

Eine dritte Art, die Conſtitution dieſer Verbindungen auszudrücken, wäre folgende:

$$Cy_6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2\,Kl \end{matrix} \right\} + Cy_6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2\,M \end{matrix} \right\}.$$

Sie wären nach dieſer Anſicht ſalzige Verbindungen.

Mehrere dieſer Verbindungen enthalten Kryſtalliſationswaſſer.

Man erhält ſie im Allgemeinen durch Hineingießen concentrirter und heißer Baryt-, Kalk-, Magneſia-, ꝛc. Salze in eine gleichfalls concentrirte und warme Auflöſung von Pruſſianeiſenkalium, wodurch weiße kryſtalliniſche Niederſchläge entſtehen.

Calcium-Kaliumpruſſianoferrür. Man kann es bereiten durch Vermiſchung concentrirter Chlorcalciumlöſung mit einer ebenfalls concentrirten Auflöſung von Pruſſianeiſenkalium. Folgende Gleichung gibt von der Reaction Rechenſchaft:

$$Ch_2\,Ca + Cy_6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2\,Kl \end{matrix} \right. = Ch_2\,Kl + Cy_6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ Kl \\ Ca \end{matrix} \right. .$$

Dieſe Verbindung ſtellt ein weißes kryſtalliniſches Pulver dar, welches kein Conſtitutionswaſſer enthält; ſie erfordert 795 Theile kalten und 144 Theile kochenden Waſſers zur Auflöſung.

Durch langes Auswaſchen wird dieſes Pruſſianoferrür zer-

ſetzt, und das Salz färbt ſich auf der Oberfläche röthlich. Verdünnte Salzſäure löst es auf, aber durch Zuſatz von concentrirter Salzſäure kann es wieder von neuem präcipitirt werden; aus der Auflöſung in dieſer Säure kann ſich eine Verbindung von Kali- und Kalkhydrat abſcheiden.

Wird Salpeterſäure von 1,2 ſpec. Gewichte mit dieſem Salz geſättiget, ſo erhält man eine durchſichtige dunkelbraune Flüſſigkeit, welche beim Verdünnen mit Waſſer rothbraun wird; während dieſer Reaction entwickelt ſich kein Gas; ätzendes Ammoniak ſchlägt aus der Flüſſigkeit nichts nieder, durch gelbes Pruſſianeiſenkalium aber entſteht darin ein blauer Niederſchlag. Die Zuſammenſetzung dieſer braunen Flüſſigkeit iſt nicht bekannt.

Baryum-Kaliumpruſſianoferrür. Dieſe Verbindung kann wie die vorhergehende gebildet werden. Auch durch directes Vermiſchen concentrirter und warmer Auflöſungen von gelbem Pruſſianeiſenkalium und Pruſſianeiſenbaryum kann man ſie erhalten. Das beim Erkalten herauskryſtalliſirende Salz iſt lange für Pruſſianeiſenbaryum gehalten worden; ſowohl Moſander, als auch Duflos haben aber ſeine wahre Conſtitution außer Zweifel geſetzt. Es enthält 11,19 Waſſer, was 3 Atomen entſpricht. Seine citronengelben Kryſtalle ſtellen nach Bunſen ſtumpfe Rhomboëder dar. Die Formel für dieſes Salz iſt:

$$Cy_6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ Kl \\ Ba \end{matrix} \right\} + 3\,H_2O.$$

Die von Berzelius dafür aufgeſtellte Formel aber iſt:

$$(2\,Kl\,Cy_2 + Fe\,Cy_2) + (2\,Ba\,Cy_2 + Fe\,Cy_2) + 6\,H_2O.$$

Mangan-Kaliumpruſſianoferrür. Man erhält dieſe Verbindung, wenn die Auflöſung eines Manganoxydulſalzes tropfenweiſe zur Auflöſung des Pruſſianeiſenkaliums geſetzt wird; es entſteht ein graulichweißer Niederſchlag, deſſen Zuſammenſetzung ausgedrückt wird durch die Formel:

$$Cy_6, (Fe, Kl, Mn).$$

Dieſer Niederſchlag nimmt während des Auswaſchens in Folge anfangender Zerſetzung eine blaue Farbe an, nach dem Trocknen iſt die Verbindung blaugrau. Gießt man gelbes Pruſſianeiſenkalium als Auflöſung tropfenweiſe in eine Manganoxy-

dullöſung, ſo bekommt man einen pfirſichblüthrothen Niederſchlag, der weder wie das vorige Salz, noch nach der Formel $Cy_6 \left\{ \begin{array}{l} Fe \\ 2\,Mn \end{array} \right.$ zuſammengeſetzt iſt. Er enthält nach Moſander noch 3 Proc. Kalium, ſo daß der Körper $Cy_6 \left\{ \begin{array}{l} Fe \\ 2\,Mn \end{array} \right.$ ebenſo wenig zu beſtehen ſcheint, wie die Verbindung Cy_6, 3 Fe.

Vielleicht könnte man ihn mittelſt der Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure hervorbringen, aber der durch dieſe Säure in den Manganoxydulſalzlöſungen ſich bildende Niederſchlag iſt noch nicht unterſucht worden.

Zink-Kaliumpruſſianoferrür. Nach Moſander iſt der Niederſchlag, den man durch Vermiſchen einer Zinkoxydſalzlöſung mit der Löſung des Pruſſianeiſenkaliums erhält, kein reines Pruſſianeiſenzink, $Cy_6 \left\{ \begin{array}{l} Fe \\ 2\,Zn \end{array} \right.$, ſondern eine Doppelverbindung, welche 1 Atom Pruſſianeiſenkaliums, 3 Atome Pruſſianeiſenzink und 12 Atome Waſſer enthält. Die Formel dieſes Niederſchlages wäre demnach:

$$Cy_6 \left\{ \begin{array}{l} Fe \\ 2\,Kl \end{array} \right. + 3\,Cy_6 \left\{ \begin{array}{l} Fe \\ 2\,Zn \end{array} \right\} + 12\,H_2O.$$

Dieſer Körper ſtellt ein weißes, geſchmackloſes, in verdünnten Säuren unauflösliches Pulver dar.

Pruſſianoferride. Prussianoferrides.

L. Gmelin, Schweigg. Journ. XXXIV, 325. — R. C. Campbell, Ann. de Ch. et de Phys. 3. sér. VIII, 373. — Bette, Ann. d. Pharm. XXIII, 117.

4208. Wir wollen mit obigem Namen eine beſondere Klaſſe von Verbindungen bezeichnen, als deren Typus die unter den Namen rothes Cyaneiſenkalium, Kaliumeiſencyanid oder Ferrocyanidkalium bekannte Subſtanz betrachtet werden kann. Die Zuſammenſetzung dieſer Verbindungen wird durch folgende allgemeine Formel ausgedrückt:

$$Cy_6,\ 3\,Kl + Cy_6,\ 2\,M.$$

M kann nicht allein Eiſen, ſondern auch Chrom, Kobalt, Mangan und vielleicht ſelbſt Platin ſeyn; aber Verbindungen,

worin das Eiſen durch ein anderes als die vier letzten Metalle erſetzt wäre, ſind bisher noch nicht unterſucht worden.

Aus jeder dieſer Verbindungen kann eine Säure von folgender allgemeinen Formel dargeſtellt werden:

$$Cy_6 H_6 + Cy_6 M_2.$$

Wird dieſe Säure mit den geeigneten Metalloxyden zuſammengebracht, ſo entſtehen wieder Pruſſianide. Auf dieſe Art hat man:

$Cy_6, 3 Kl + Cy_6 Fe_2$, Kaliumpruſſianoferrid oder rothes Pruſſianeiſenkalium.

$Cy_6, H_6 + Cy_6 Fe_2$, Sesquipruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure oder Anderthalb-Cyaneiſenhaltige Blauſäure.

Nimmt man das Radikal Ferrocyan an, um die rationelle Conſtitution der Klaſſe der Pruſſianverbindungen, deren Typus das gelbe Pruſſianeiſenkalium iſt, auszudrücken, ſo wird man auch zur Annahme eines neuen Radikals für die Conſtitution des rothen Pruſſianeiſenkaliums und der dieſem analogen Verbindungen geführt. Dieſes Radikal, welches das doppelte Molekul vom Ferrocyan darſtellen würde, iſt von Liebig Ferridcyan genannt worden. Daſſelbe wäre dreibaſiſch, in Verbindung mit 3 Atomen Metall würde es die Ferridcyanüre bilden. Man hätte alſo nach dieſer Anſicht:

$$\text{Ferridcyan} = 2\,(Cy_6, Fe) = F.$$

$F, 3 Kl$ = Ferridcyankalium oder rothes Pruſſianeiſenkalium.

Berzelius betrachtet dieſe Klaſſe von Verbindungen als Doppelcyanverbindungen. Seiner Anſicht nach hat man alſo:

$3 Cy_2 Kl + Cy_6 Fe_2$, rothes Cyaneiſenkalium oder Verbindung von Cyankalium mit Anderthalb-Cyaneiſen.

$3 Cy_2 H_2 + Cy_6 Fe_2$, Waſſerſtoff-Eiſencyanid oder rothe eiſenhaltige Blauſäure.

Dieſe Klaſſe von Verbindungen iſt von L. Gmelin entdeckt und größtentheils unterſucht worden.

Anderthalbpruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure. Acide sesqui-prussianoferrhydrique.

Wir bezeichnen mit dieſem Namen die Anderthalbcyaneiſenwaſſerſtoffſäure oder Ferridcyanwaſſerſtoffſäure in der Annahme des Ferridcyans, oder auch rothe eiſenhaltige Blauſäure, Waſſerſtoffeiſencyanid nach Berzelius. Dieſe Säure wird erhalten, indem man das Blei-Pruſſianoferrid, Cy_6, 3 Pb O + Cy_6 Fe_2 mit verdünnter Schwefelſäure oder Schwefelwaſſerſtoff zerlegt. Beim Filtriren bekommt man eine rothe Flüſſigkeit, welche bei freiwilligem Verdampfen braungelbe Nadeln liefert, welche nichts anders als die durch folgende Formel ausgedrückte Anderthalbpruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure ſind:

$$Cy_6\ H_6 + Cy_6\ Fe_2.$$

Dieſe Kryſtalle röthen Lackmuspapier und beſitzen einen ſauren, nachher zuſammenziehenden Geſchmack; dampft man die Auflöſung dieſer Säure anſtatt bei gewöhnlicher Temperatur in der Wärme ab, ſo präcipitirt ſich daraus eine dunkelbraune unlösliche Subſtanz. Beim Kochen der verdünnten Auflöſung dieſer Säure wird ein grünes Pulver niedergeſchlagen, welches nach Poſſelt nichts anderes als Eiſencyanidhydrat iſt.

An der Luft verändert ſich die Auflöſung der Anderthalbpruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure und ſcheidet eine blaue kryſtalliniſche Subſtanz ab.

Dieſe Säure bringt in den Metalllöſungen Niederſchläge hervor, die mit jenen identiſch ſind, welche durch Kaliumpruſſianoferrid (rothes Pruſſianeiſenkalium) ſelbſt entſtehen.

Die Pruſſianoferride der Alkalien ſind auflöslich; die übrigen ſind unlöslich und können durch doppelte Zerſetzung gebildet werden.

Kaliumpruſſianoferrid. Prussianoferride de potassium.

4209. Dieſes Salz heißt gewöhnlich rothes Cyaneiſenkalium, Kaliumeiſencyanid, Ferridcyankalium, Kaliumferrocyanid.

Nach L. Gmelin, welcher dieſes Salz entdeckt hat, wird

daſſelbe durch Hineinleiten von Chlorgas in eine Auflöſung von Kaliumpruſſianoferrür erhalten. Man probirt von Zeit zu Zeit die Flüſſigkeit, und unterbricht die Operation, wenn die Auflöſung durch Eiſenoxydſalze nicht mehr präcipitirt wird. Es iſt leicht zu erkennen, daß die Operation beendiget iſt, wenn man durch die Flüſſigkeit ein Kerzenlicht betrachtet, indem bei vollendeter Einwirkung die anfangs grünlich gewordene Auflöſung roth erſcheint. Zu dieſer Beobachtung muß aber die Flüſſigkeit gehörig verdünnt ſeyn, weil ſie ſonſt nicht durchſichtig wäre. Man verdampft die filtrirte Flüſſigkeit in einem hohen Gefäße mit ſenkrechten Wänden, bis ſich Kryſtalle abſetzen, welche einen beinahe metalliſchen Glanz und eine röthlichgelbe Farbe haben. Durch Auflöſen derſelben in Waſſer und gehöriges Verdampfen der Flüſſigkeit bekommt man das Salz in großen, durchſichtigen ſchön rubinrothen Kryſtallen, welche gerade rhombiſche Säulen ſind. *)

Nach Kramer kann man die nämlichen Kryſtalle auch durch Digeſtion von Berlinerblau mit Chlorkali erhalten.

Die Kryſtalle des Kaliumpruſſianoferrids enthalten kein Kryſtalliſationswaſſer. Ihre Formel iſt:

$$Cy_6\ Kl_3 + Cy_6\ Fe_2.$$

Dieſes Salz erfordert 3,8 Theile kalten Waſſers zur Auflöſung; in Alkohol iſt es beinahe unauflöslich. Es iſt ein ausgezeichnetes Reagens zur Entdeckung des Eiſens, wenn ſolches als Eiſenoxydul in einer Verbindung vorhanden iſt, indem die geringſte Spur dieſes Metalls durch eine grüne Färbung angezeigt wird; iſt die Menge des Eiſens merklich, ſo wird Berlinerblau niedergeſchlagen. Die Auflöſungen des Eiſenoxydes werden hingegen durch dieſes Reagens gar nicht getrübt. Erhitzt man dieſes Salz in der Flamme einer Kerze, ſo wird es unter

*) Die Kryſtalle des rothen Pruſſianeiſenkaliums werden bisweilen, wenn in die Löſung des Blutlaugenſalzes zu viel Chlor geleitet worden iſt, mit einem grünen Körper verunreinigt, den man nach Poſſelt am beſten dadurch entfernen kann, daß man der zum Kryſtallpunkt abgedampften Flüſſigkeit einige Tropfen Kalilauge zuſetzt. Der grüne Körper wird dadurch zerſetzt und Eiſenoxyd flockig abgeſchieden. Man filtrirt heiß, und läßt die dunkelpurpurroth gefärbte Flüſſigkeit ſehr langſam erkalten, wo ſich dann eine ſehr ſchöne Kryſtalliſation des Salzes bilden wird. D. Ueberſ.

Funkenſprühen zerſetzt: beim Erhitzen deſſelben in einem geſchloſſenen Gefäße entweichen Cyan und Stickſtoff und es bleibt ein Rückſtand von Cyankalium und Kohleneiſen.

Leitet man in die Auflöſung des rothen Pruſſianeiſenkaliums Schwefelwaſſerſtoffgas, ſo präcipitiren ſich Schwefel und Eiſencyanür, und gleichzeitig entſtehen Cyanwaſſerſtoffſäure und Kaliumpruſſianoferrür.

Wir wollen an das Kaliumpruſſianoferrid noch einige dieſem analoge Verbindungen anreihen, welche von Bette genauer unterſucht worden ſind.

Natriumpruſſianoferrid. Es entſteht auf analoge Weiſe wie die Kaliumverbindung. Um es in reinen Kryſtallen zu erhalten, iſt es gut, die Auflöſung mit ſtarkem Alkohol zu vermiſchen, zu filtriren und dem freiwilligen Verdunſten zu überlaſſen.

Das Natriumpruſſianoferrid bildet ſchön rubinrothe Säulen mit abgeſtumpften Seitenkanten und gerade aufgeſetzter Endfläche. In Waſſer löſen ſich die Kryſtalle leicht auf und ihre concentrirte wäſſerige Auflöſung wird durch Alkohol nicht gefällt; an der Luft ziehen ſie ſehr leicht Feuchtigkeit an und zerfließen. Mit einer Miſchung von Salzſäure und Salpeterſäure längere Zeit digerirt, bilden ſie eine braune Auflöſung; wird das orangefarbene Pulver mit concentrirter Schwefelſäure erhitzt, ſo zeigt dieſes Ferrid genau daſſelbe Verhalten, wie das von Kalium; es wird nämlich zuerſt unter Ausſtoßung eines eigenthümlichen ſtechenden Geruches blaßgelb, noch länger erhitzt, wird das Gemeng bläulichweiß und zähe, und noch ehe ſie zum Kochen kommt, wird die Verbindung unter ſtarker Gasentwicklung in ſchwefelſaures Natron und ſchwefelſaures Eiſenoxyd zerlegt. Beim Erhitzen in einem Tiegel verkniſtern die Kryſtalle und werden grün, ſpäter ſchmelzen ſie und werden unter ſtarkem Spritzen zerſetzt.

Die Formel dieſes Salzes iſt:

$$Cy_6\ Na_3 + Cy_6\ Fe_2 + 2\,H_2\,O.$$

Ammoniumpruſſianoferrid. Es wird wie die vorigen Verbindungen durch Einwirkung von Chlor auf aufgelöstes Pruſſianeiſenammonium erhalten. Es bildet ſchön rubinrothe rhombiſche Säulen, die ſo kurz ſind, daß ſie faſt tafelförmig erſchei-

ner. Dem äußeren Anſehen nach iſt dieſes Pruſſianoferrid das ſchönſte unter den bis jetzt bekannten Verbindungen dieſer Reihe. Sein Verhalten zum Waſſer und das Verhalten der wäſſerigen Auflöſungen zum Alkohol ſtimmt mit dem der vorigen Verbindungen überein. An der Luft iſt es unveränderlich; in einem Tiegel geglüht, verkniſtert es anfangs und hinterläßt unter ſtarkem Verdampfen ein Gemenge von Kohle und Eiſenoxyd.

Nach Bette wird die Zuſammenſetzung dieſes Salzes ausgedrückt durch die Formel:

$$Cy_6, 3\,Az_2\,H_8 + Cy_6\,Fe_2 + 6\,H_2\,O.$$

Magneſiumpruſſianoferrid. Seine Bereitung iſt wie die der übrigen. Es ſondert ſich aus der concentrirten Löſung allmählig ab, und bildet nach dem Trocknen eine rothbraune Maſſe ohne die geringſte Spur von Kryſtalliſation. In Waſſer iſt es ſehr leicht löslich; die Auflöſung iſt im concentrirten Zuſtande gelblichgrün, im verdünnten gelb; durch Alkohol wird ſie nicht getrübt. Nach Bette enthält dieſes Salz 38,8 Proc. Waſſer, was 17 bis 18 Atomen zu entſprechen ſcheint.

Calciumpruſſianoferrid. Es wird wie die vorhergehenden Ferride dargeſtellt. Es bildet feine, ſchön morgenrothe Nadeln, die an trockener Luft unverändert bleiben, an feuchter Luft aber ſehr bald zerfließen. Das Pulver hat Orangefarbe. Vom Waſſer werden die Kryſtalle ſehr leicht aufgelöst; dieſe Auflöſung wird durch ſtarken Alkohol ebenfalls nicht getrübt. Dieſe Verbindung beſteht nach Bette aus:

$$Cy_6\,Ca_3 + Cy_6\,Fe_2 + 10\,H_2\,O.$$

Baryum-Kaliumpruſſianoferrid. Dieſes Salz hat Bette durch Einwirkung von Chlor auf eine Auflöſung von Baryum-Kaliumpruſſianoferrür erhalten. Nach gehöriger Reinigung ſtellt es dunkelrothe, faſt ſchwarz erſcheinende, kurze ſechsſeitige Säulen mit glänzenden Flächen dar, die ſich in Waſſer leicht auflöſen. Aus der Auflöſung wird das Salz durch eine größere Menge Alkohols wieder niedergeſchlagen. Die Farbe des Pulvers dieſer Verbindung iſt jener zerriebener Aloë nicht unähnlich. Ihre Zuſammenſetzung wird ausgedrückt durch die Formel:

$$Cy_6 \begin{cases} Kl \\ 2\,\bar{B}a \end{cases} + Cy_6\,Fe_2 + 6\,H_2\,O.$$

Gießt man in eine Auflöſung des rothen Pruſſianeiſenkaliums Metallſalzlöſungen, ſo erhält man nach L. Gmelin voluminöſe Niederſchläge von folgenden Farben:

Titan	bräunlichgelb.
Uran	röthlichbraun.
Mangan	bräunlichgrau.
Kobalt	dunkelrothbraun.
Nickel.	gelblichbraun.
Kupfer	ſchmutziggelbbraun.
Silber	pomeranzengelb.
Queckſilber, ſowohl von Oxydul= als auch von Oxydſalzen	gelb.
Zinn	weiß.
Zink	pomeranzengelb.
Wismuth	gelbbraun.

Mit Bleiauflöſung bekommt man anfangs nichts, nach einiger Zeit aber ſcheiden ſich rothbraune Kryſtalle aus.

Kaliumpruſſianoplatinid. Prussianoplatinide de potassium.

(Kaliumplatinſesquicyanür.)

Knop, Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 111.

4210. Nach Knop erhält man eine ſehr ſchöne kryſtalliniſche Verbindung, wenn man Chlorgas in eine geſättigte Auflöſung von Kaliumplatincyanür leitet. Um letztere Verbindung darzuſtellen, verwandelt Knop das Platinchlorid durch Erhitzen in Chlorür und löst dieſes in einer friſch bereiteten Löſung von Cyankalium auf, ſo daß noch etwas Chlorür ungelöst, als kein freies Cyankalium übrig bleibt. Man filtrirt, verdunſtet zur Kryſtalliſation und löst das Doppelcyanür in der Wärme in ſo viel Waſſer auf, daß beim Erkalten Kryſtalle ſich abzuſetzen anfangen. Aus dieſer mit Chlor behandelten concentrirten Löſung ſcheiden ſich bald feine, kupferrothe Kryſtallnadeln aus, deren Menge raſch ſo ſehr zunimmt, daß die ganze Flüſſigkeit zu einem kupferrothen Magma erſtarrt. Man unterbricht dann das Hineinleiten des Chlors, bringt die ganze Maſſe auf einen Trichter, befördert das Abtropfen der

Abtropfen der Mutterlauge durch gelindes Drücken und preßt ſie zuletzt zwiſchen zuſammengelegtem Löſchpapier, ſo ſtark als möglich aus. Zur vollkommenen Reinigung löst man das Salz wiederholt in der kleinſten erforderlichen Menge heißen Waſſers auf, dem man zur Sättigung von anhängendem cyanſauren oder kohlenſauren Kali etwas Salzſäure zugemiſcht hat.

Das Kaliumpruſſianoplatinid gehört zu den ſchönſten Salzen, welche die Chemie aufzuweiſen hat. Es bildet feine vierſeitige Prismen von vollkommen kupferrothem Metallglanz, die bei durchfallendem Lichte mit blaßgrüner Farbe durchſcheinend ſind. In Maſſe betrachtet, ſieht es wie ein aus feinen Kupfernadeln verwebter Metallfilz aus. In Waſſer iſt das Salz ſehr leicht und ohne Farbe löslich. Verdunſtet man die Löſung, ſo hat man die ungewöhnliche Erſcheinung, daß ſich aus einer farbloſen Flüſſigkeit ein metalliſchglänzender, roth gefärbter Körper ausſcheidet. In Alkohol iſt er unlöslich. Seine wäſſerige Löſung gibt mit Kupferoxydſalzen einen grünlichweißen, mit Silber- und mit Queckſilberoxydſalzen einen weißen und mit Queckſilberoxydulſalzen einen dunkelblauen Niederſchlag.

Im luftleeren Raume verlieren die Kryſtalle Waſſer; in der Hitze werden ſie leicht unter Cyanentwicklung zerſetzt.

Knop drückt die Zuſammenſetzung dieſer Verbindung aus durch die Formel:

$$2\,Kl\,Cy_2 + Pt_2\,Cy_6 + 5\,Aq.$$

Aber er hat bei der Analyſe mehr Cyan erhalten, als dieſer Formel entſpricht, weßhalb eine nochmalige Analyſe dieſer Verbindung intereſſant wäre, um zu ſehen, ob ihre wahre Conſtitution nicht ausgedrückt würde durch

$$Cy_6\,Kl_3 + Cy_6\,Pt_2,$$

in welchem Falle ſie eine dem rothen Pruſſianeiſenkalium

$$Cy_6\,Kl_3 + Cy_6\,Fe_2$$

analoge Verbindung wäre, worin das Eiſen durch Platin erſetzt iſt.

Im Falle daß Knops Formel genau wäre, würde es wenigſtens intereſſant ſeyn zu ſehen, ob das Kaliumplatincyanür wirklich zu den Doppelcyanüren von der Formel

$$Cy_2\,Kl + Cy_2\,M$$

gehöre, oder ob dieſe Verbindung nicht vielmehr dem gelben Pruſſianeiſenkalium

$$Cy_6 \left\{ \begin{matrix} Fe \\ 2\,Kl \end{matrix} \right.$$

entſpräche, worin das Eiſen durch Platin erſetzt wäre. *)

Pruſſianiridkalium.

(Cyaniridkalium.)

Booth u. Wöhler, Pogg. Annal. XXX, 167. — Rammelsberg, Pogg. Annal. XLII, 139.

Dieſe von Booth entdeckte Verbindung entſteht nach der von Gmelin für das Kaliumplatincyanür angegebenen Methode durch ſehr ſchwaches, aber längeres Glühen eines Gemenges von waſſerfreiem Pruſſianeiſenkalium mit Iridiumpulver bei abgehaltenem Luftzutritt. Wird die geglühte und zerriebene Maſſe mit heißem Waſſer ausgezogen, und die filtrirte, faſt farbloſe Löſung verdunſtet, ſo kryſtalliſirt zuerſt noch etwas Pruſſianeiſenkalium und zuletzt die Iridiumverbindung heraus.

Dieſelbe bildet lange vierſeitige Prismen, die gewöhnlich dem Gyps ähnliche Zwillingskryſtalle ſind. Die Kryſtalle ſind vollkommen farblos und klar, in Waſſer leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Ihre Auflöſung gibt mit ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul einen gelblichweißen Niederſchlag; durch Salzſäure wird ſie nicht gefällt. Beim Erhitzen verkniſtern die Kryſtalle ſtark und werden dann ſchwarz; beim ſtärkeren Erhitzen ſchmelzen ſie, und das Iridium ſcheidet ſich ab, wobei es öfters die Glasfläche mit einem Metallſpiegel überkleidet. Nach Rammelsberg iſt die Formel dieſes Salzes:

$$Cy_6 \left\{ \begin{matrix} Ir \\ 2\,Kl. \end{matrix} \right.$$

---

*) Aus der weiter oben mitgetheilten, von Rammelsberg gemachten Analyſe dieſer als Kaliumplatinfulminür beſchriebenen Verbindung geht hervor, daß dieſelbe nicht zur Pruſſianreihe gehört, ſondern $Cy_2\,Kl + Cy_2\,Pt$ zur Formel hat. D. Ueberſ.

Pruſſianokobaltide. Prussianocobaltides.

(Kobaltcyanide.)

L. Gmelin, deſſen Handbuch, 3. Aufl. I, 1206. — Rammelsberg, Pogg. An. XLII, 116. — Zwenger, Liebigs org. Chemie 642.

4211. Dieſe von L. Gmelin entdeckten Verbindungen haben eine ſolche Zuſammenſetzung, daß ſie jener Klaſſe von Verbindungen, wozu das rothe Pruſſianeiſenkalium gehört, analog ſind. Sie unterſcheiden ſich von dieſen nur dadurch, daß das Eiſen der letzteren durch eine äquivalente Menge Kobalts erſetzt iſt.

Um die Conſtitution dieſer Verbindungen auszudrücken, nimmt Liebig ein Radikal, das Kobaltcyanid, an, welches dem Ferridcyan entſpricht, in welchem 2 Atome Eiſen durch 2 Atome Kobalt verdrängt worden wären. Nach dieſer Anſicht hätte man folgende Formeln für die verſchiedenen Verbindungen dieſer Klaſſe:

$Cy_{12}\,Co_2 = Cc$ . . . . Kobaltcyanid.
$Cc,\ H_6$. Kobaltcyanidwaſſerſtoffſäure.
$Cc,\ Kl_3$. Kobaltcyanidkalium.
$Cc,\ Pb_3$. Kobaltcyanidblei.
$Cc,\ Ag_3$. Kobaltcyanidſilber.

4212. Pruſſiankobaltwaſſerſtoffſäure. Dieſe Säure erhält man durch Zerſetzung des Pruſſiankobaltbleies mittelſt Schwefelwaſſerſtoffes. Die Pruſſiankobaltwaſſerſtoffſäure kryſtalliſirt beim Verdampfen der filtrirten Flüſſigkeit heraus. Sie bildet farbloſe faſerige Kryſtalle von ſtark ſaurem Geſchmack, die an feuchter Luft zerfließen und in Waſſer ſehr löslich ſind. Die wäſſerige Löſung zerſetzt die kohlenſauren Salze.

Beim Erhitzen verlieren die Kryſtalle dieſer Säure zuerſt Waſſer, dann Cyanwaſſerſtoffſäure; es bleibt ein blauer Rückſtand, der beim Glühen zu Kobaltoxyd verglimmt.

Die Formel der Pruſſiankobaltwaſſerſtoffſäure iſt jener der Anderthalbpruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure analog; ſie wird ausgedrückt durch:

$$Cy_6\,H_6,\ Cy_6\,Co_2.$$

4213. Kaliumpruſſianokobaltid. Man erhält es nach Gmelin durch Auflöſen von Cyankobalt oder kohlenſaurem Ko-

baltoxyd oder auch reinem Kobaltoxyd in mit Blauſäure geſät-tigter Kalilauge und Abdampfen der warm bereiteten Auflöſung als rothgelbe Kryſtalle, die man durch neue Kryſtalliſationen reiniget.

Dieſe Kryſtalle ſind mit jenen des rothen Pruſſianeiſenkaliums iſomorph; ſie ſind blaßgelb und enthalten kein Kryſtalliſationswaſſer. Ihre Auflöſung gibt mit Eiſenoxydſalzen keinen Niederſchlag, aber mit Kobaltoxydlöſung einen roſenrothen Niederſchlag.

Die Formel dieſes Salzes iſt:

$$Cy_6\ Kl_3 + Cy_6\ Co_2.$$

Silberpruſſianokobaltid. Es wird auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft erhalten, wenn man die Auflöſung des Pruſſiankobaltkaliums zur Auflöſung des ſalpeterſauren Silberoxydes ſetzt, wodurch ein weißer kryſtalliniſcher, in Ammoniak auflöslicher Niederſchlag entſteht.

Bleipruſſianokobaltid. Setzt man Bleizuckerlöſung zur Auflöſung des Pruſſiankobaltkaliums, ſo entſteht nur ein unbedeutender weißer Niederſchlag, bei Zuſatz von Ammoniak aber fällt das Pruſſiankobaltblei vollſtändig als weißer pulveriger Niederſchlag heraus.

Pruſſianochromide.

(Chromcyanide.)

4214. Dieſe Verbindungen ſind von Boeckmann entdeckt worden.

Pruſſianochromwaſſerſtoffſäure. Man erhält dieſe Säure durch Zerſetzung des Silberpruſſianchromids mittelſt Schwefelwaſſerſtoffs. Beim Verdampfen der filtrirten Flüſſigkeit kryſtalliſirt die Säure heraus. Ihre wäſſerige Auflöſung röthet ſtark Lackmus und zerſetzt die kohlenſauren Salze.

Kaliumpruſſianochromid. Es wird nach Böckmann durch Eindampfen eines Gemenges von Kalilauge und Chromoxydhydrat, zu welchem man vorher Blauſäure im Ueberſchuß geſetzt hat, dargeſtellt. Es ſcheidet ſich als gelbe Kryſtalle aus, welche, wenn ſie gereiniget ſind, die nämliche Form wie das rothe Pruſſianeiſenkalium und Pruſſiankobaltkalium haben.

Die Formel dieſes Salzes iſt:

$$Cy_6\,Kl_3 + Cy_6\,Cr_2.$$

Kaliumpruſſianomanganid.

(Kaliummangancyanid.)

Rammelsberg, Pogg. Ann. LXII, 117. — Balard, compt. rend. XIX, 909.

Behandelt man den Niederſchlag von Mangancyanür, der in Manganoxydullöſungen durch Cyankalium entſteht, mit überſchüſſigem aufgelöstem Cyankalium, ſo löst ſich davon ein Theil, indem er unter Ausſcheidung von Manganoxyd in Mangancyanid verwandelt wird, auf. Aus der nach hinlänglicher Concentration filtrirten Flüſſigkeit kryſtalliſirt beim Erkalten das dem rothen Pruſſianeiſenkalium analoge Pruſſianmangankalium heraus. Dieſes bildet kleine, braunrothe, in Waſſer leicht lösliche Kryſtalle, deren Auflöſung durch Säuren unter Entwicklung von Blauſäure zerſetzt wird. Alkalien ſcheinen keine Wirkung darauf auszuüben. Schwefelwaſſerſtoffammoniak ſchlägt nur langſam und ſchwierig einen Theil des Mangans daraus nieder, was jedoch ſogleich geſchieht, wenn man die Auflöſung zuvor mit einer Säure vermiſcht und zum Kochen erhitzt hat. In den Auflöſungen von Metallſalzen bewirkt dieſes Pruſſianid Niederſchläge, welche meiſtens eigenthümlich gefärbt ſind. So werden z. B. Kupferoxydſalze grau, Bleiſalze braun, Manganoxydulſalze röthlichgelb, Eiſenoxydulſalze lebhaft blau, Eiſenoxydſalze dagegen nicht gefällt. In ſalpeterſaurem Silberoxyd bringt es einen gelbbraunen Niederſchlag hervor, welcher bei einem Ueberſchuß des Silberſalzes und auf Zuſatz einiger Tropfen Salpeterſäure eine zinnoberrothe Farbe annimmt, die beim Auswaſchen ins Braune übergeht. In höherer Temperatur zerſetzt ſich das Kaliumpruſſianomanganid ſehr bald; es ſchwärzt ſich, entwickelt ein wenig Blauſäure und hinterläßt nach dem Glühen einen braunrothen alkaliſchen Rückſtand. Nach Rammelsberg hat dieſe Verbindung zur Formel:

$$Cy_6\,Kl_3 + Cy_6\,Mn_2.$$

Berlinerblau. Bleu de Pruſſe.

Woodward, Transactions phil. 1724. — Macquer, Dictionnaire de chimie, deutſche Leonhard'ſche Ueberſetzung, 2. Ausg. I, 444. — Scheele, ſämmtl. phyſ. u. chem. Werke II, 321. — Weſtrumb, Crells Annal. 1786, I, 486. — Gadolin, Crells Annal. 1788, I, 503, und II, 140. — Stucke, Crells Annal. 1790, I, 232 u. 323 u. 1792, I, 39. — Clouet, Annal. de Chim. XI, 30; auch Crells Annal. 1796, I, 45. — Prouſt, Annal. de Chim. XXIII, 85; auch Trommsd. Journ. VI, 226; Annal. de Chim. LX, 185 u. 225; auch Gehl. Journ. III, 549. — Desmortiers, Gilb. Annal. X, 363. — Porret, Schweigg. Journ. XVII, 269. — Robiquet, Ann. de Chim. et de Phys. XII, 277; auch Schweigg. Journ. XXVIII, 110. Annal. de Chim. et de Phys. XLIV, 279; auch Trommsd. n. Journ. XXIII, No. 2, 239. — Berzelius, Ann. de Chim. et de Phys. XV, 144; auch Schweigg. Journ. XXX, 33. Ann. de Chim. et de Phys. L, 357; auch Pogg. Annal. XXV, 385. — Gay-Luſſac, Ann. de Chim. et de Phys. VIII, 440 u. XLVI, 73; auch Pogg. Annal. XXI, 490.

4215. Das Berlinerblau, welches auch Eiſencyanid-Cyanür genannt wird, iſt im Jahre 1710 vom Farbenfabrikanten Diesbach in Berlin entdeckt worden.

Aber die Beſchreibung der Bereitung des Berlinerblaus hat erſt im Jahre 1724 Woodward in London bekannt gemacht.

Das Berlinerblau wird jetzt als Farbe im Großen angewendet. Mehrere Verbindungen des Pruſſians mit Eiſen, welche eine blaue Farbe beſitzen, bezeichnet man mit dem allgemeinen Namen Berlinerblau, obwohl dieſe Niederſchläge ungleich zuſammengeſetzt ſind.

Das eigentliche Berlinerblau, deſſen Zuſammenſetzung am genaueſten ausgemittelt worden iſt und von dem wir zunächſt ſprechen wollen, wird durch Präcipitation des Eiſenchlorids oder irgend eines Eiſenoxydſalzes durch gelbes Pruſſianeiſenkalium mit der Vorſicht, das Eiſenſalz im großen Ueberſchuſſe zu laſſen, erhalten. Daſſelbe iſt auch Pariſerblau genannt worden.

Dieſer Niederſchlag hat, wenn er durch Eintröpfeln der Auflöſung des Blutlaugenſalzes in die Eiſenoxydlöſung gebildet

worden, eine ſehr ſchöne dunkelblaue Farbe. Während des Auswaſchens backt er ſtark zuſammen, weßhalb es ſehr ſchwierig iſt, ihn ganz rein zu bekommen; er kann oft ein wenig Kali zurückhalten, welches man nach dem Verbrennen des Berlinerblaus entdeckt.

Das ſchönſte Blau erhält man nach Raimond bei Anwendung von ſalpeterſaurem Eiſenoxyd.

Nach Hochſtätter bekommt man auch einen ſehr ſchön blauen Niederſchlag durch Vermiſchung von 6 Theilen ſchwefelſaurem Eiſenoxydul (grünem Vitriol) und 6 Theilen Blutlaugenſalz. Man löst jedes dieſer Salze beſonders in 15 Theilen Waſſers auf, vermiſcht die Auflöſungen und ſetzt unter beſtändiger Bewegung 1 Theil concentrirte Schwefelſäure und 24 Theile rauchende Salzſäure hinzu. Nach einigen Stunden gießt man in kleinen Portionen eine klare Auflöſung von 1 Theil Chlorkalk in 80 Theilen Waſſer hinein, wobei zu beachten iſt, daß man mit dem Zuſatz der Chlorkalklöſung augenblicklich aufhöre, ſobald ſich unter Aufbrauſen Chlor entwickelt; man läßt den Niederſchlag ſich abſetzen, wäſcht ihn dann aus und trocknet ihn; ſeine Farbe wird dunkler und ſchöner, wenn man ihn mit verdünnter Salpeterſäure erwärmt.

Wir drücken die Zuſammenſetzung des Berlinerblaus aus durch die Formel

$$Cy_6\ Fe_3 + 2\ Cy_6\ Fe_2.$$

Liebig betrachtet es als eine Verbindung von 3 Atomen Ferrocyan mit 4 Atomen Eiſen.

Das in der Kälte getrocknete Berlinerblau ſtellt eine leichte und poröſe dunkelblaue Maſſe dar; bei höherer Temperatur getrocknet bildet es eine kupferrothe, im Strich blaue Maſſe. Dieſe Subſtanz iſt geſchmacklos, unlöslich in Waſſer und verdünnten Säuren und nicht giftig.

Das Berlinerblau kann eine Temperatur von ungefähr 150° ertragen, ohne zerſetzt zu werden; wird es in einer Retorte weiter erhitzt, ſo gibt es zuerſt Waſſer, dann blauſaures Ammoniak, endlich eine große Menge kohlenſauren Ammoniaks; das dabei Zurückbleibende hat man für Dreifach-Kohleneiſen gehalten.

Berührt man das Berlinerblau mit einem glühenden Körper, ſo entzündet es ſich an der Luft, glimmt wie ein Schwamm fort und verwandelt ſich in Eiſenoxyd.

Chevreul hat gezeigt, daß wenn man Berlinerblau oder einen damit gefärbten Zeug dem Sonnenlichte ausſetzt, Entfärbung oder Bleichen der Farbe eintritt und dabei Cyanentwicklung ſtatt findet; die gebleichte Subſtanz wird im Dunkeln unter Sauerſtoffaufnahme wieder blau, in welchem Falle aber baſiſches Berlinerblau entſteht.

In Berührung mit Chlor wird das Berlinerblau zuerſt grün, dann gelb. Desoxydirende Körper ſtellen die blaue Farbe ſogleich wieder her. Alkaliſche Laugen greifen in der Siedhitze das Berlinerblau an und entfärben es; bei Anwendung von Kalilauge entſteht auf dieſe Weiſe unter Ausſcheidung von Eiſenoxyd gelbes Pruſſianeiſenkalium.

Queckſilberoxyd zerſetzt das Berlinerblau unter Bildung von Cyanqueckſilber.

Nach Robiquet gibt das Berlinerblau beim Behandeln mit concentrirter Salzſäure Anderthalb-Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure.

Von concentrirter Schwefelſäure wird das Berlinerblau aufgelöst und in eine weiße kleiſterartige Maſſe verwandelt, welche beim Verdünnen mit Waſſer wieder zu Berlinerblau wird.

Das Berlinerblau kann ſich mit gelbem Pruſſianeiſenkalium vereinigen und damit je nach dem Verhältniß des letzteren Salzes lösliche oder unauflösliche Verbindungen bilden.

Baſiſches Berlinerblau.

4216. Dieſe Verbindung erhält man, wenn man die Auflöſung eines Eiſenoxydulſalzes in Blutlaugenſalzlöſung mit der Vorſicht eintröpfelt, daß nicht die ganze Menge des Pruſſianeiſenkaliums zerſetzt wird.

Der zuerſt ſich bildende weiße Niederſchlag beſteht aus

$$Cy_6 \left\{ \begin{matrix} 2\,Fe \\ Kl \end{matrix} \right. + Cy_6\,Fe_3.$$

Läßt man denſelben in einem flachen Gefäße an der Luft ſtehen, ſo wird er blau; beim Behandeln mit Chlor giebt er Berlinerblau.

Das beim Stehen des weißen Niederſchlages an der Luft ſich bildende Produkt iſt das baſiſche Berlinerblau.

Wenn dieſes von fremden Salzen befreit iſt, ſo hat es nach Berzelius eine ſolche Zuſammenſetzung, daß wir dafür folgende Formel aufſtellen können:

$$Cy_6 Fe_3 + 2 Fe_2 Cy_6 + Fe_2 O_3.$$

Das käufliche Berlinerblau muß ſeiner Bildung nach am häufigſten dieſe Verbindung enthalten, allein ſie iſt darin noch mit fremden Stoffen verunreiniget.

Lösliches Berlinerblau und daraus entſtehende unlösliche Produkte.

4217. Wir haben geſehen, daß wenn man Blutlaugenſalzlöſung in die Löſung eines Eiſenoxydſalzes mit der Vorſicht eintröpfelt, das Eiſenſalz im Ueberſchuß zu laſſen, ein blauer Niederſchlag entſteht, deſſen Zuſammenſetzung immer dieſelbe zu ſeyn ſcheint, wenn er nur zur Reinigung mit kochendem Waſſer lange genug ausgewaſchen worden iſt. Dieſes Berlinerblau iſt in Waſſer ganz unlöslich. Andere Erſcheinungen werden aber beobachtet, wenn man zur Präcipitation das Blutlaugenſalz im Ueberſchuſſe nimmt. Sowohl bei Anwendung eines Eiſenoxydul-, als auch bei der eines Eiſenoxydſalzes kann ſich der Niederſchlag in dieſem Falle verändern und auflöslich werden.

Das lösliche Berlinerblau wird erhalten, wenn man Eiſenchloridlöſung in überſchüſſige Blutlaugenſalzlöſung gießt, den entſtandenen Niederſchlag auf einem Filtrum ſammelt und auswäſcht. Man kann annehmen, daß dieſer Niederſchlag anfangs gleiche Atome gelbes Pruſſianeiſenkalium und Berlinerblau enthält:

$$Cy_6 Fe_2 Kl_2 + (2 Cy_6 Fe_2 + Cy_6 Fe_3).$$

Sobald aber das Waſſer alles im Niederſchlage befindliche Eiſenchlorid und Chlorkalium ausgezogen hat, beginnt der Niederſchlag ſelbſt ſich aufzulöſen, ſo daß dann die Flüſſigkeit blau durchs Filtrum geht; fährt man auszuwaſchen fort, ſo wird das Waſſer nach und nach wieder farblos. Auf dem Filtrum bleibt unauflösliches Berlinerblau. Die durchgelaufene blaue Flüſſigkeit wird durch Alkohol und die meiſten Mineral-Säuren

und Salze gefällt, aber der Niederſchlag iſt in reinem Waſſer wieder löslich.

Der aufgelöste Körper kann durch Abdampfen bei gelinder Wärme in Geſtalt einer feſten blauen Maſſe erhalten werden. Berzelius, welcher davon die Analyſe gemacht hat, ſtellt dafür folgende Formel auf:

$$(2\,Kl\,Cy_2 + Fe\,Cy_2 + (2\,Fe_2\,Cy_6 + 3\,Fe\,Cy_2).$$

Nach unſerer Anſicht wäre das auflösliche Berlinerblau eine Verbindung von Pruſſianeiſenkalium und Berlinerblau zu gleichen Atomen:

$$Cy_6 \begin{cases} Fe \\ 2\,Kl \end{cases} + (Cy_6\,Fe_3,\ 2\,Cy_6\,Fe_2).$$

Aber es ſcheint unmöglich zu ſeyn, dieſe Verbindung im Zuſtand vollkommener Reinheit zu erhalten. Dampft man die blaue Auflöſung an freier Luft ein, ſo bildet ſich eine gewiſſe Menge rothen Pruſſianeiſenkaliums; es ſcheidet ſich Berlinerblau aus und die Flüſſigkeit wird grünlich. Trennt man den Abſatz durchs Filtriren und ſetzt man zur filtrirten Flüſſigkeit genug Alkohol, um alles Blau zu präcipitiren, ſo bleibt das rothe Pruſſianoferrid aufgelöst, und der blaue Niederſchlag kann mit Alkohol ausgewaſchen werden.

Dieſer blaue Niederſchlag iſt in Waſſer wieder löslich, allein er hat eine von der obigen verſchiedene Zuſammenſetzung. Nach Berzelius enthält er 2 Atome gelbes Pruſſianeiſenkalium und 3 Atome gewöhnliches Berlinerblau.

Die Subſtanz, welche beim Auswaſchen des durch überſchüſſiges gelbes Pruſſianeiſenkalium und Eiſenoxydlöſung entſtandenen auflöslichen Berlinerblaus auf dem Filtrum zurückbleibt, iſt die nämliche Verbindung, welche ſich dem Niederſchlag beimengt, der durch gelbes Pruſſianeiſenkalium und überſchüſſige Eiſenoxydlöſung entſteht. Sie beſteht aus 2 Atomen Berlinerblau und 1 Atom gelbem Pruſſianoferrür.

Das lösliche Berlinerblau kann auch durch fortgeſetztes Auswaſchen des baſiſchen Berlinerblaus erhalten werden, welches durch die Wirkung des Waſſers auf den durch Blutlaugenſalz und Eiſenoxydulſalze gebildeten weißen Niederſchlag entſteht.

Die auf ſolche Weiſe erhaltene Flüſſigkeit wird ſogar zum Bläuen der Wäſche gebraucht.

Das im Handel vorkommende Berlinerblau iſt niemals eine reine Verbindung, was man auch aus den weiter unten beſchriebenen Fabrikationsmethoden erſehen kann. Es enthält immer, abgeſehen von der Thonerde und anderen Unreinigkeiten, gelbes Pruſſianeiſenkalium. Dieſer Umſtand erklärt, was vorgeht, wenn käufliches Berlinerblau mit Waſſer behandelt wird. Bei Berührung mit der im Waſſer enthaltenen Luft kann rothes Kaliumpruſſianoferrid entſtehen, welches ſich auflöst, während Berlinerblau mit mehr oder weniger Eiſenoxyd zurückbleibt.

Berlinerblau aus rothem Pruſſianeiſenkalium und Eiſenoxydulſalzen. (Turnbulls Blau.)

Dieſer Niederſchlag ſollte

$$Cy_6\,Fe_3 + Fe_2\,Cy_6$$

zur Formel haben und würde in dieſem Falle dem rothen Kaliumpruſſianoferrid entſprechen.

Eine analoge Verbindung kommt im Handel unter dem Namen Turnbulls Blau, Turnbulls blue, vor; die Farbe derſelben iſt etwas heller als die des gewöhnlichen Berlinerblaus. Man erhält ſie im Großen durch Behandlung von ſchwefelſaurem Eiſenoxydul mit einem Gemiſch von Blutlaugenſalz und unterchlorigſaurem Natron.

Nach Völkel (Ann. d. Ch. u. Pharm. XXXV, 359) hat der Niederſchlag, der durch Eintröpfeln einer Auflöſung des rothen Pruſſianeiſenkalinms in überſchüſſige Eiſenchlorürlöſung entſteht, zur Formel

$$(Fe_2\,Cy_6 + Kl_3\,Cy_6) + (Fe_2\,Cy_6 + Fe_3\,Cy_6).\ ^{*)}$$

---

*) Wir wollen an die obige Beſchreibung der mit dem allgemeinen Namen Berlinerblau bezeichneten Verbindungen das Reſultat der in jüngſter Zeit von Williamſon (Ann. d. Chem. u. Pharm. LVII, 225) vorgenommenen Unterſuchung einiger Pruſſianverbindungen des Eiſens anreihen.

Man weiß, daß bei der Deſtillation der Blauſäure aus Pruſſianeiſenkalium eine weiße, an der Luft allmählig blau werdende Subſtanz zurückbleibt, welche nach Mitſcherlich beſteht aus $Cy \left\{ \begin{matrix} 2\,Fe \\ Kl. \end{matrix} \right.$ Die blaue Subſtanz, in welche dieſe weiße Verbindung, die man Kaliumeiſenpruſſianoferrür nennen könnte, durch Oxydation verwandelt wird, iſt irriger Weiſe für Berlinerblau gehalten worden; ſie unterſcheidet ſich aber in ihrer Zuſammenſetzung davon, indem ſie beſteht aus $Cy \left\} \begin{matrix} 2\,Fe \\ Kl \end{matrix} \right. + Cy_6\,F_2 + 4\,H_2\,O.$ Sie iſt alſo zu be-

Fabrikation des Blutlaugenſalzes.

4218. Das Blutlaugenſalz kann auf zwei ganz verſchiedene Arten bereitet werden.

Nach der einen Methode wird ein in gehörigem Verhältniß gemachtes Gemenge eines thieriſchen Stoffes, z. B. wollener Lumpen, Hornſpäne, Leders ꝛc. und Pottaſche unmittelbar calcinirt.

---

trachten als Kaliumpruſſianoferrid, worin 2 Atome Kalium durch Eiſen vertreten ſind, und verhält ſich zu der weißen Verbindung, aus der ſie entſteht, wie das rothe Gmelin'ſche Salz zum Blutlaugenſalz. Dieſe blaue Verbindung, die man Kaliumeiſenpruſſianoferrid heißen könnte und durch Einwirkung von Chlor, Salpeterſäure oder Schwefelſäure nebſt Sauerſtoff auf die weiße Subſtanz erhält indem dieſer ein Theil Kalium entzogen wird, kann am beſten durch Erwärmung der weißen Subſtanz mit verdünnter Salpeterſäure dargeſtellt werden. Sie zeichnet ſich beſonders durch ihre prachtvolle violettblaue Farbe aus; in dünnen Schichten, z. B. im Waſſer vertheilt, iſt ſie mit grüner Farbe durchſichtig. Es mangelt ihr im trockenen Zuſtande faſt gänzlich der Kupferglanz, der beim Berlinerblau ſo augenfällig iſt. Von Kalilauge wird ſie unter Bildung von Blutlaugenſalz und Ausſcheidung von Eiſenoxydhydrat zerſetzt. Beim Erwärmen mit einer Löſung von Blutlaugenſalz verwandelt es dieſes in Kaliumpruſſianoferrid, indem es ſelbſt wieder zu weißem Kaliumeiſenpruſſianoferrür wird. Durch fortgeſetztes Kochen mit Salpeterſäure verwandelt ſich die blaue Verbindung in eine dunkelſammtgrüne, welche durch die Einwirkung des Lichtes eine Reduction erleidet und allmählig blau wird. Die Zuſammenſetzung dieſes grünen Körpers läßt ſich ausdrücken durch $Cy_6\ Fe_2 + Cy_2\ Fe + 5\ H_2O$, nach welcher Formel er eine dem von Pelouze unterſuchten, dem Magneteiſen ähnlich zuſammengeſetzten Eiſencyanid-Cyanür (ſ. S. 755) analoge Verbindung wäre, die aber doppelt ſo viel Cyanid enthält. Uebrigens hat Williamſon in dieſem grünen Körper auch 2,2 Proc. Kalium gefunden.

Auch über Bildung und Zuſammenſetzung von Turnbulls Blau hat Williamſon Verſuche angeſtellt. Der Niederſchlag, den er mit rothem Pruſſianeiſenkalium und ſchwefelſaurem Eiſenoxydul, deſſen Menge zur Zerſetzung alles rothen Salzes nicht hinreichte, erhielt, beſtand, nachdem er bei abgeſchloſſener Luft mit Waſſer ausgewaſchen war, aus 4 Atom Pruſſian, 9 At. Eiſen und 1 At. Kalium, welche Zuſammenſetzung ausgedrückt werden kann durch

$$(Cy_6\ Fe_3 + Cy_6\ Fe_2) + Cy_6 \left\{ \begin{matrix} Fe_2 \\ Kl \end{matrix} \right. + Cy_6\ Fe_2).$$

Ein durch rothes Pruſſianeiſenkalium und überſchüſſiges Eiſenchlorür gebildeter Niederſchlag, der längere Zeit mit Eiſenchlorürlöſung digerirt worden, enthielt hingegen faſt kein Kalium mehr und 5 At. Eiſen auf 2 At. Pruſſian, weßhalb man ihn betrachten kann als $Cy_6\ Fe_3 + Cy_6\ Fe_2$, d. h. als Kaliumpruſſianoferrid, worin alles Kalium durch Eiſen erſetzt iſt. Nach Williamſon könnten aber dieſe Niederſchläge auch Gemenge ſeyn, und zwar der erſte kaliumhaltige ein

Nach dem anderen Verfahren zerfällt hingegen die Fabrikation des Blutlaugenſalzes in zwei verſchiedene Operationen; man unterwirft die thieriſche Subſtanz beſonders der trocknen Deſtillation, um ſie in eine leichte und glänzende Kohle zu verwandeln; hierauf mengt man dieſe Kohle mit der nöthigen Menge Pottaſche und calcinirt das Ganze in den weiter unten beſchriebenen Oefen.

Gemeng von Berlinerblau und Kaliumeiſenpruſſianoferrür, $Cy_6 Fe_3 + 2 Cy_6 Fe_2$ und $Cy_6 \left\{ \begin{array}{l} Fe_2 \\ Kl^2 \end{array} \right.$, und der zweite ein Gemeng von Berlinerblau und Pruſſianeiſen, $Cy_6 Fe_5 + 2 Cy_6 Fe_2$ und $Cy_6 Fe_3$. Williamſon ſtützt dieſe Meinung beſonders auf die Beobachtung Liebigs, daß beim Vermiſchen von Kaliumpruſſianoferrid mit einer zu deſſen Zerſetzung unzureichenden Menge Eiſenoxydullöſung wirklich eigentliches Berlinerblau präcipitirt werde, während Kaliumpruſſianoferrür aufgelöſt bleibe. So wie aber durch Einwirkung von etwas Eiſenoxydulſalz auf rothes Pruſſianeiſenkalium dieſes zu gelbem Pruſſianür wird, ebenſo entſteht aus dieſem rothes Pruſſianid, wenn man ſeine warme Auflöſung mit ein wenig Eiſenchlorid vermiſcht.

Was das eigentliche Berlinerblau anbelangt, ſo hat Williamſon daſſelbe aus Blutlaugenſalz ſelbſt bei großem Ueberſchuß von warmem Eiſenchlorid und längerem Digeriren des Niederſchlags mit dieſem nicht ganz kaliumfrei erhalten können, ſondern nur durch Zerſetzung der Pruſſianeiſenwaſſerſtoffſäure mit Eiſenchlorid. Ein ſolches Berlinerblau unterſcheidet ſich vom gewöhulichen durch eine etwas dunklere Farbe.

In wäſſeriger Kleeſäure löſt ſich das Berlinerblau leicht auf; die Auflöſung wird durch kohlenſaures Kali zerſetzt; indem ihre blaue Farbe in eine braunrothe übergeht. Erſt beim Kochen fällt ein Theil des Eiſens als Eiſenoxyd nieder; die von dieſem abfiltrirte Flüſſigkeit gibt mit Salzſäure einen blauen Niederſchlag.

Aus rothem Pruſſianeiſenkalium entſteht durch concentrirte Schwefelſäure ein grüner Niederſchlag von Eiſencyanid, in dem etwas Cyankalium enthalten iſt. Beim Kochen mit überſchüſſiger Schwefelſäure wird dieſer Niederſchlag blau und beſteht dann aus $Cy_6 Fe_3 + Cy_6 Fe_2 + 13 H_2 O$.

Ammoniakaliſches Berlinerblau. Flüſſiges Ammoniak zerſetzt das Berlinerblau unter Ausſcheidung von Eiſenoxyd und Bildung von Pruſſianeiſenammonium. Eine Verbindung von unzerſetztem Berlinerblau mit Ammoniak wird aber nach Monthiers Journ. de Pharm. et de Chim. IX, 46 erhalten, wenn man eine Auflöſung von Eiſenchlorür mit überſchüſſigem Ammoniak vermiſcht und das Ganze auf ein Filtrum ſchüttet, deſſen Trichter in eine warme Auflöſung von gelbem Pruſſianeſſenkalium taucht. In dieſer entſteht ein weißer, an der Luft blau werdender Niederſchlag, der zur Auflöſung des darin befindlichen Eiſenoxyds mit weinſteinſaurem Ammoniak digerirt und zuletzt mit deſtillirtem Waſſer ausgewaſchen wird.

Das ammoniakaliſche Berlinerblau iſt ein blaues Pulver mit einem Stich ins Violette, welchrs ſich gegen verſchiedene Agentien dem Berlinerblau ähnlich ver-

Beim letzteren Verfahren kann man die ammoniakaliſchen Produkte aufſammeln und folglich die Fabrikationskoſten vermindern; anderſeits ſcheint ſich das Blutlaugenſalz leichter zu bilden, wenn man directe die nicht calcinirte thieriſche Subſtanz anwendet. Wir wollen nun über beide Fabrikationsmethoden einiges Einzelne mittheilen.

In Buchsweiler werden die thieriſchen Stoffe in einem ſehr einfachen Apparat deſtillirt, der aus einer Retorte und den zur Verdichtung der Gaſe beſtimmten Gefäßen beſteht.

Die Retorte iſt aus zwei gußeiſernen Stücken zuſammengeſetzt; aus dem Boden, welcher die Form einer verkehrten Kapſel hat, und aus dem cylindriſchen Körper, welcher eine Flaſche mit zwei Tubulaturen iſt; letzterer Theil wird an den Boden mittelſt eines am Umfang des letzteren angebrachten Falzes angefügt und die Verbindung ſorgfältig lutirt, um falſche Auswege zu vermeiden. Die eine Tubulatur hat einen weiten Durchmeſſer und dient zum Einführen der zu calcinirenden Stoffe und zum Herausnehmen der Rückſtände; aus der andern entweichen die flüchtigen Produkte.

Die Retorte hat 2 Meter im Durchmeſſer und ungefähr 2 Meter Höhe; ſie befindet ſich in einem cylindriſchen Ofen und wird vom Gemäuer vollſtändig bis zu den Tubulaturen umgeben. Nur der Boden wird durch Reverberirfeuer unmittelbar erhitzt, daher derſelbe auch ſehr ſchnell durchgebrannt wird, da er aber beſonders gegoſſen iſt, ſo kann er ſchnell durch einen neuen erſetzt werden. Der cylindriſche Theil, welcher wegen der Tubulaturen und des Zurechtmachens der koſtſpieligſte iſt, dauert, da er von Gemäuer geſchützt wird, ſo zu ſagen, unendlich lange.

---

hält; nur iſt es in dieſer Beziehung beſtändiger als das Berlinerblau ſelbſt. So wird es durch Queckſilberoxyd erſt nach mehrtägiger Einwirkung verändert und vom weinſteinſauren Ammoniak, welches in der Kälte das Berlinerblau vollſtändig auflöst, weder kalt noch warm angegriffen.

Die Zuſammenſetzung des ammoniakaliſchen Berlinerblaus kann ausgedrückt werden durch die Formel:

$$(Cy_6\,Fe_3 + 2\,Cy_6\,Fe_2) + 3\,Az_2\,H_6 + 9\,H_2\,O.$$

Man kann demnach dieſen Körper betrachten als eine Verbindung von Berlinerblau mit Ammoniak, oder bei Annahme der Berzelius'ſchen Anſicht als ammoniakaliſches Eiſencyanür in Verbindung mit Eiſencyanid. D. Ueberſ.

In jede Retorte bringt man 250 Kilogr. Horn, und erhitzt den Boden zum Glühen; die Operation iſt beendiget, wenn die Entwicklungsröhre ſich abkühlt, d. h. wenn nichts mehr entweicht.

Die flüchtigen Produkte, welche zum großen Theil aus kohlenſaurem Ammoniak und einem ſtinkenden Oel beſtehen, verdichten ſich in einem Woulf'ſchen Apparat, der aus hölzernen Fäſſern oder beſſer aus ſteinernen Gefäßen gemacht iſt. Das letzte Gefäß iſt mit einer bleiernen Röhre verſehen, welches die nicht verdichteten Gaſe nach Außen führt; zweckmäßig wäre es dieſe übelriechenden Produkte zu verbrennen, bevor man ſie in die Atmosphäre leitet, welche Vorſicht man leicht ausführen könnte, indem man die Gaſe bloß unter den Roſt des Retortenofens ſelbſt zu leiten brauchte.

Die von uns als Beiſpiel genommenen 250 Kilogr. Horn geben:

Kohle	75	30
Auflöſung von kohlenſ. Ammoniak von 15° B.	125	50
Thieriſches Oel	40	16
Verluſt	10	4
	250	100.

Die in der Retorte als Rückſtand bleibende Kohle iſt ſehr glänzend, porös und leicht; ſie wird zur Fabrikation des Blutlaugenſalzes genommen.

Das ammoniakaliſche Waſſer kann in ſalzſaures oder ſchwefelſaures Ammoniak verwandelt und als ſolches verwerthet werden.

Den oben beſchriebenen Apparat könnte man auch durch den auf Tafel CXXX. abgebildeten erſetzen.

Welche Methode zur Bereitung einer ſehr poröſen thieriſchen Kohle zur Blutlaugenſalzfabrikation man übrigens auch anwenden möge, ſo wird die erhaltene Kohle gepulvert, gebeutelt und mit Pottaſche gemengt.

Man nimmt 100 Kilogr. rohe Pottaſche,

75 Kilogr. gröblich gepulverte Kohle und bisweilen eine gewiſſe Menge Eiſens.

Dieſe Stoffe werden gut gemengt und in einen unten beſchriebenen Reverberirofen geworfen.

In Buchsweiler beſteht der Boden des Ofens aus dem umgekehrten Boden einer der Deſtillationsretorten. Es wird mit Holz gefeuert. Das Gewölbe iſt am vorderen Theile des Ofens ſehr hoch und geht nach hinten zu, wo es ſehr niedrig iſt, bis gegen den Boden herunter, durch welche Vorrichtung die Flamme gezwungen iſt, die ganze Länge des Roſtes zu beſtreichen und dadurch die Luft möglichſt gut zu desoxydiren. Die Thüre des Reverberirofens kann beliebig mit einer gußeiſernen Platte verſchloſſen werden, die nur eine ſo große Fuge läßt, daß gerade der Griff einer eiſernen Stange zum Umrühren des auf dem Boden liegenden Gemenges hindurchgeht. Wenn das Gemeng von Kohle und Pottaſche kein Eiſen enthält, ſo werden die gußeiſernen Platten ſchon in weniger als 14 Tagen zerfreſſen; bei einem Zuſatz von Eiſen halten ſie hingegen ziemlich lange.

Hat man ſo lange geheitzt, daß der Ofen glüht, ſo deckt man das Feuer; ein Arbeiter wirft eine Schaufel voll vom Gemenge auf den Boden des Ofens und verſchließt ſchnell die Oeffnung, um einen Verluſt an Material zu vermeiden, der durch die Einwirkung eines Luftſtromes auf das Pulver entſtehen würde. Nach einigen Augenblicken, wenn das Gemeng geſchmolzen iſt, öffnet der Arbeiter die Thüre wieder, in welchem Moment eine ſtarke Flamme mit Knall emporſchlägt. Iſt das Innere beleuchtet, ſo ſieht man hie und da aus der ſchmelzenden und glühenden Maſſe Gaſe emporſteigen, die ſich zu Flämmchen entzünden, bei welchem Zeitpunkt man eine neue Menge des Gemenges einträgt u. ſ. f. Dieſe Arbeit wird ohne Unterbrechung vorgenommen. Man macht in 24 Stunden 4 Operationen, jede mit 100 Kilogr. Pottaſche und 75 Kohle, woraus man 100 bis 120 Kilogr. Schmelze bekommt, die ungefähr 15 Proc. raffinirtes Blutlaugenſalz geben können.

Dieſe geſchmolzene Maſſe oder Schmelze hat eine ſchwärzliche Farbe und beſteht aus Pruſſianeiſenkalium, kohlenſaurem Kali, ein wenig Schwefelkalium und einigen unlöslichen Stoffen; ſie wird aus dem Ofen mit eiſernen Löffeln geſchöpft und in gußeiſerne Schalen gegoſſen, worin man ſie erkalten läßt. Die erkalteten Kuchen zerſtößt man gröblich und bringt das Pulver zum Auslaugen.

In der Auslaugekammer ſtehen 6 bis 8 gußeiſerne Keſſel auf Oefen und können mittelſt eines Krahnes beliebig empor- gehoben werden. Das Auslaugen wird methodiſch vorgenommen. Hat die in dem erſten Keſſel enthaltene Subſtanz aufgekocht, ſo läßt man den Keſſel herab und die Flüſſigkeit in einen zweiten Keſſel ablaufen, der ein reicheres Produkt enthält, hierauf in einen dritten Keſſel und zuletzt auf neues Produkt. Das Waſſer kommt alſo auf dieſe Weiſe nach und nach auf Produkte mit zunehmendem Gehalt an Blutlaugenſalz und ſättiget ſich auf dieſe Weiſe allmählig, während die beinahe erſchöpften Stoffe mit reinem Waſſer zum Auslaugen der letzten Spuren löslicher Stoffe behandelt werden.

Die erhaltenen Flüſſigkeiten, welche 17° am Beaumé'ſchen Aräometer zeigen, werden eingedampft.

Die unlöslichen, ſchwarzen, aber mit vielen weißlichen Theilen gemengten Rückſtände haben keine Anwendung; ſie müſſen eine große Menge kohlenſauren und phosphorſauren Kalk und etwas Kohle enthalten.

Die letzten Operationen des Eindampfens der Flüſſigkeiten, der Kryſtalliſation und Reinigung des kryſtalliſirten Blutlaugenſalzes werden übrigens auf folgende Weiſe vorgenommen:

1°. Man concentrirt die Flüſſigkeiten in gußeiſernen Pfannen und läßt zum erſten Male das Produkt beinahe zu einer Maſſe kryſtalliſiren. Die Mutterlaugen werden abgegoſſen und zur Trockne abgedampft, ſelbſt geſchmolzen, um als Pottaſche zu dienen.

2°. Das Salzgemenge wird wieder aufgelöst und ſorgfältiger umkryſtalliſirt, wodurch man ein Blutlaugenſalz bekommt, welches 10 Proc. fremde Salze enthält. Die Mutterlauge vereiniget man mit der urſprünglichen Lauge von 17° und dampft ſie zu einer Maſſe ein.

3°. Die rohen Kryſtalle werden abermals aufgelöst und zum zweitenmale umkryſtalliſirt, wodurch man ein ſehr reines Produkt bekommt. Die Mutterlauge wird zu jener von No. 2. gegoſſen. Alle dieſe Kryſtalliſationen nimmt man in einem Keller bei gleichbleibender Temperatur vor.

In der erwähnten Fabrik zu Buchsweiler verſendet man das Blutlaugenſalz theils in Fäſſern kryſtalliſirt und theils als loſe Kryſtalle.

Die Mutterlaugen zeigen, wenn ſie erſchöpft ſind, 38 bis 39°; man concentrirt ſie in gußeiſernen Pfannen, bis ſie zu einer Maſſe ſchmelzen, die man erkalten läßt und dann mit dem Meißel losmacht. Man könnte dieſe Maſſen, die früher unter dem Namen Blauſalz in den Handel kamen, jetzt aber als Pottaſche zum urſprünglichen Gemeng verwendet werden, beſſer und wohlfeiler erhalten, wenn man ſie in einem jenem ähnlichen Reverberirofen, den man in Marſeille zum Eindampfen der Soda anwendet, darſtellen würde.

Schließlich ſtellen wir in folgender Tabelle die bei den verſchiedenen Operationen der Blutlaugenſalz-Fabrikation erhaltenen Reſultate zuſammen:

100 Horn	Ammoniakaliſches Waſſer von 15° B.	50	
	Oel	16	
	Kohle	30	46,80 Schmelze
	Pottaſche	40	
			= 7,02 Blutlaugenſalz.

Aus obigen Zahlen darf man übrigens nicht ſchließen, daß die für 7 Blutlaugenſalz nöthige Menge Pottaſche durchaus 40 ſeyn müſſe. Dieſe Menge Pottaſche iſt nur nothwendig, damit die Operation gut gelinge; der bedeutende Ueberſchuß an Pottaſche aber findet ſich zuletzt in den Mutterlaugen wieder. Man kann annehmen, daß 40 bis 42 Kilogrammen Blutlaugenſalz nur 100 Kilogrammen Pottaſche zu ihrer Bildung erfordern.

Anderſeits erſieht man aus den weiter oben angeführten Zahlen daß 100 ſtickſtoffhaltige Kohle immer ungefähr 22 Blutlaugenſalz geben.

Fabrikation des Berlinerblaus.

4219. Wir haben ſchon weiter oben geſagt, daß das Berlinerblau durch Präcipitation von Eiſenoxydſalzen mit käuflichem Blutlaugenſalz oder durch Verwandlung des Blutlaugenſalzes in rothes Pruſſianeiſenkalium mittelſt Chlorkalks und nachherige Präcipitation mit einem Eiſenoxydulſalz erhalten werde.

Obſchon dieſe Verfahrungsarten das reinſte Berlinerblau geben, ſo werden ſie doch nicht immer in den Fabriken ange-

wendet; man nimmt häufig die ſogenannte Blutlauge, welche durch Auslaugen der durch Schmelzen ſtickſtoffhaltiger Kohle mit Pottaſche erhaltenen Maſſe (Schmelze) gewonnen wird. Gewöhnlich deſtillirt man ſogar die thieriſche Subſtanz ſelbſt mit dem Alkali, um dieſe Lauge zu bekommen.

Bei dieſem Verfahren hat man zwei Nachtheile, die von der Gegenwart von überſchüſſigem kohlenſaurem Kali und von Schwefelkalium in der Blutlauge herrühren. Das kohlenſaure Kali würde Eiſenoxyd präcipitiren und dieſes das Berlinerblau verunreinigen. Man hilft dieſem Nachtheil durch die Anwendung des Alauns ab, der, wenn er zum Eiſenſalz geſetzt wird, vorzüglich vom kohlenſauren Kali zerſetzt wird, wobei ſich Thonerde präcipitirt. Das Schwefelkalium zerſetzt ſelbſt einen Theil dieſes Alauns unter Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoff. Gleichzeitig entſteht ein wenig Schwefeleiſen, welches dem Berlinerblau eine ſchmutzige Farbe ertheilt. Durch ſehr langes Auswaſchen mit lufthaltigem Waſſer verwandelt man das Schwefeleiſen in lösliches ſchwefelſaures Eiſenoxydul, welches im Niederſchlag bleibt oder in Berlinerblau verwandelt wird.

Da man ſich allgemein des ſchwefelſauren Eiſenoxyduls (Eiſenvitriols) bedient, ſo iſt der Niederſchlag anfangs nicht blau, ſondern weiß. Durchs Auswaſchen mit lufthaltigem Waſſer bekommt er eine blaue Farbe.

In einigen Fabriken begnügt man ſich noch, gleiche Theile getrockneten Blutes und Horn mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts gewöhnlicher Pottaſche in gußeiſernen Tiegeln zu erhitzen. Wenn die Maſſe zu ſchmelzen beginnt, ſo wird ſie bis zum vollkommenen Schmelzen beſtändig umgerührt und einige Zeit lang bei dunkler Rothglühhitze erhalten, worauf man ſie portionweiſe in faſt kochendes Waſſer wirft. Man laugt ſie wie gewöhnlich aus und präcipitirt die Flüſſigkeiten mit einer Auflöſung von 1 Theil Eiſenvitriol und 4 Theilen Alaun. Der anfangs ſchmutzig gefärbte Niederſchlag bekommt durch 24 bis 30ſtündiges Auswaſchen mit reinem Waſſer zuletzt eine ſchöne Nuance.

Das gegenwärtige am allgemeinſten angewandte Verfahren beſteht im Folgenden. Man löst einen Theil Pottaſche in einer ſehr geringen Menge kochenden Waſſers auf und ſetzt zu dieſer concentrirten Auflöſung 10 Theile getrocknetes Blut oder

jede andere thieriſche Subſtanz und ungefähr 1 Procent gepulverten Eiſenhammerſchlag. Man bringt dieſes Gemenge in beinahe cylindriſche gußeiſerne Tiegel mit rundem Boden, welche am oberen Theil drei Henkel haben, durch welche ſie im Gemäuer der Oefen befeſtiget werden. Ihre Dimenſion iſt verſchieden; im allgemeinen haben ſie 32 Centimeter im Durchmeſſer und 43 Centimeter Tiefe. Bei dieſen Dimenſionen kann man ungefähr 50 Kilogrammen thieriſcher Stoffe binnen 8 Stunden in jedem Tiegel behandeln.

Die Tiegel werden in gewöhnliche Calciniröfen geſtellt; das Gemeng wird zuerſt weich und brennt mit Flamme, nach und nach vermindert ſich ſein Volumen, ſo daß ein großer Theil des Tiegels leer wird und eine friſche Menge Subſtanz eingetragen werden kann; man rührt beſtändig mit einer eiſernen Stange um und fährt fort, das Gemenge in den Tiegel einzutragen. Nach 5 bis 6ſtündiger Calcination entweicht kein entzündbares Gas mehr, und die Subſtanz iſt vollſtändig verkohlt. Man erhitzt dann ſtärker, bis Alles zuſammenbackt, zu ſchmelzen beginnt und an der Rührſtange hängen bleibt. Letztere Operation dauert für 50 Kilogr. thieriſche Subſtanz ungefähr zwei Stunden lang. Wenn man glaubt, daß die Calcination beendiget ſey, nimmt man die Schmelze mittelſt eiſerner Löffel heraus und wirft ſie in einen gußeiſernen Keſſel, der ungefähr die Hälfte von der Menge der thieriſchen Subſtanz kalten Waſſers enthält. Man erwärmt die Flüſſigkeit und ſeiht ſie durch Leinwand; die zurückgebliebene Maſſe wird noch einmal ausgelaugt, worauf man alle Flüſſigkeiten in wenig tiefen Zubern vereiniget. Sie bleiben ſo lange der Luft ausgeſetzt, bis darin durch Bleiauflöſung kein ſchwarzer Niederſchlag mehr entſteht, d. h. bis das darin enthaltene Schwefelkalium zerſetzt iſt.

Man löst dann für jeden Theil Pottaſche 3 Theile Alaun und nur einen Theil Eiſenvitriol auf und ſetzt zur Auflöſung eine geringe Menge Salpeterſäure. Dieſe Auflöſung wird unmittelbar vor der Anwendung bereitet. Man gießt ſie in die Blutlauge und rührt mit einer Stange um. Sind die Operationen gut geleitet, ſo fällt der Niederſchlag ſogleich ſchön blau aus. Man läßt abſetzen, gießt das Waſſer ab und wäſcht

aus, bis das Waſchwaſſer klar abläuft und durch Ammoniak nicht mehr präcipitirt wird. Man bringt dann den Niederſchlag auf Seihetücher zum vollſtändigen Abtropfen, preßt ihn und theilt ihn in kleine Parallelogramme, die man bei Ausſchluß des Sonnenlichtes an freier Luft trocknet. Im Winter geſchieht das Trocknen in einer Trocknenſtube, deren Temperatur 25° nicht überſchreiten ſoll.

Nach dieſem Verfahren erhält man ungefähr 600 Grammen Berlinerblau auf 1 Kilogramm angewandter Pottaſche.

Der Alaun dient zur Sättigung und Zerſetzung des unzerſetzt gebliebenen kohlenſauren Kalis; der entſtehende Niederſchlag von Thonerdehydrat ſchadet der Schönheit der Farbe nicht, wie dieß das Eiſenoxyd thun würde. *)

Schwefelcyan. Sulfocyanogène.

(Cyanſulfid. Rhodan.)

Liebig, Pogg. Annal. XV, 548.

4220. Der mit dem Namen Schwefelcyan bezeichnete Körper iſt zuerſt von Liebig durch Einwirkung von Chlorgas auf eine concentrirte Auflöſung eines löslichen Schwefelcyanmetalls erhalten worden. Daſſelbe Produkt kann auch durch Kochen der Auflöſung des Schwefelcyankaliums mit verdünnter Salpeterſäure dargeſtellt werden; das Kalium oxydirt ſich und verwandelt ſich in ſalpeterſaures Kali, welches aufgelöst bleibt (534).

Die auf dieſe Weiſe erhaltene Subſtanz wäre nach Liebig das Radikal der Schwefelcyanverbindungen; ihre Zuſammenſetzung würde der Formel $Cy_2\ S_2$ entſprechen, wornach ſie ein Doppeltſchwefelcyan wäre.

Liebig hat, indem er eine Subſtanz von ſolcher Formel iſolirte, einen für die zuerſt von Berzelius aufgeſtellte Theorie des Schwefelcyans günſtigen Beweisgrund geliefert.

---

*) Es iſt natürlich, daß je mehr Thonerde dem Berlinerblau beigemengt iſt, deſto lichter ſeine Farbe wird; es wird dann auch Mineralblau genannt. Aber nicht nur durch Thonerde wird die Farbe des Berlinerblaus heller gemacht, ſondern auch bisweilen durch Beimengung von Schwerſpath, fein gemahlenem weißem Thon oder Stärkmehl. D. Ueberſ.

Dieſe Theorie betrachtet nämlich die Schwefelcyanverbindungen als Körper, worin Cy_2 S_2 die nämliche Rolle wie das Cyan in den Cyanverbindungen ſpielen würde.

Aber neue Unterſuchungen von Parnell haben die Exiſtenz des freien Schwefelcyans nicht beſtätiget.

Nach dieſem Chemiker beſitzt die gelbe Subſtanz, welche durch Chlor aus den alkaliſchen Schwefelcyanverbindungen ausgeſchieden wird, keineswegs die durch die Formel Cy_2 S_2 bezeichnete Zuſammenſetzung. Daraus muß man ſchließen, daß man, ſelbſt bei Annahme der Theorie des Schwefelcyans, die Exiſtenz dieſes Radikals im freien Zuſtande nicht annehmen könne.

Uebrigens beſteht eine große Analogie zwiſchen den Schwefelcyanverbindungen und den cyanſauren Salzen in Beziehung auf Conſtitution und Eigenſchaften. Berzelius hat ſchon darauf aufmerkſam gemacht, daß die Schwefelcyanverbindungen eine ſolche Conſtitution haben, daß man ſie als den Sulfoſalzen der unorganiſchen Chemie analoge Verbindungen anſehen könne. Einige Einwendungen aber, die wir weiter unten beſprechen wollen, haben Berzelius und nach ihm Liebig veranlaßt, die erſtere Anſicht, welche durch die Entdeckung des vermeintlichen Schwefelcyans eine wichtige Stütze bekommen hat, vorzuziehen.

Berzelius ſchlägt jetzt vor, das hypothetiſche Radikal Cy_2 S_2 der Schwefelcyanverbindungen Rhodan zu nennen, indem er dieſe Verbindungen noch immer als Analoga der Cyanverbindungen betrachtet.

Wir hingegen werden bei nachfolgender Beſchreibung der aus der Schwefelcyanwaſſerſtoffſäure und den Sulfocyanüren entſtehenden Verbindungen dieſe Stoffe ſo wie auch die Ueberſchwefelblauſäure und Hyperſulfocyanüre als der Cyanurſäure oder Cyanſäure analoge Sulfoſäuren und Sulfoſalze betrachten.

Metaſchwefelcyan. Métasulfocyanogène.

Parnell, Philos. mag. 3. sér. XVII, 249; auch Ann. d. Ch. u. Pharm. XXXIX, 198. — Völkel, Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 74. Pogg. Annal. LVIII, 145. LXII, 607.

4221. Parnell hat die gelbe Subſtanz unterſucht, welche durch Chlor aus einer wäſſerigen Löſung des Schwefelcyan-

kaliums präcipitirt wird. Dieſer Niederſchlag iſt, wie wir vorhin geſehen haben, der mit dem uneigentlichen Namen Doppeltſchwefelcyan oder Cyanſulfid bezeichnete Körper, welchen wir hier Metaſchwefelcyan nennen wollen. Parnell ſtellt dafür eine viel complicirtere Formel auf, denn er fand darin:

$$C_{24}\,Az_{12}\,S_{12}\,H_6\,O.$$

Später hat Völkel dieſe Verbindung unterſucht und bei der Analyſe derſelben dieſelben Zahlen erhalten wie Parnell, aus welchen er aber folgende einfachere Formel ableitet:

$$C_{16}\,H_4\,Az_8\,S_8\,O.$$

Völkel hat beſtätiget, daß durch die Einwirkung des Chlors auf Schwefelcyankalium Chlorkalium, ſchwefelſaures Kali und Cyan entſtehen; der gleichzeitig ſich bildende gelbe Körper rührt nach Völkel von der Einwirkung des Chlors auf die in Freiheit geſetzte Schwefelblauſäure her. Man hätte alſo:

$$4\underbrace{C_4\,Az_2\,H_2\,S_2}_{\text{Schwefelblauſäure.}} + H_2O + Ch_6 = \underbrace{C_{16}\,Az_8\,H_4\,S_8\,O}_{\text{Metaſchwefelcyan.}} + 3\,Ch_2\,H_2.$$

Es iſt gegenwärtig unmöglich, eine rationelle Formel anzunehmen, um die Zuſammenſetzung dieſes gelben Körpers, welchen Völkel einſtweilen Cyanoxyſulfid nennt, auszudrücken. *)

Das Metaſchwefelcyan löst ſich ganz in Kalilauge auf; Säuren präcipitiren aus dieſer Auflöſung einen gelben Körper,

---

*) Völkel glaubt, daß für das Cyanoxyſulfid folgende rationelle Formel aufgeſtellt werden könne: $C_{16}\,Az_8 \left.\begin{matrix} O \\ S_6 \end{matrix}\right\} + 2\,H_2\,S$. Er nimmt darin eine höhere Schwefelungsſtufe des Cyans an, worin ein Theil Schwefel durch Sauerſtoff erſetzt iſt. Vermiſcht man eine Auflöſung des Cyanoxyſulfids in kalter Kaklauge mit einem Ueberſchuß von eſſigſaurem Bleioxyd ,und dann mit Eſſigſäure bis zur ſauren Reaction, ſo erhält man eine unlösliche gelblich bräunliche Bleiverbindung, welche nach Völkel beſteht aus: $C_{16}\,Az_8 \left.\begin{matrix} O \\ S_6 \end{matrix}\right\} + 2\,Pb\,S$.

Bei der Einwirkung des Chlors auf Cyanoxyſulfid in der Wärme wird dieſem aller Schwefel und ein Theil Waſſerſtoff als Chlorſchwefel, Chlorwaſſerſtoff und Chlorcyan entzogen, während im Rückſtand ein dem Mellon ähnlicher gelber Körper zurückbleibt, der aber außer Kohlenſtoff und Stickſtoff auch Waſſerſtoff und Sauerſtoff enthält.

Uebrigens entſtehen durch Einwirkung des Chlors und der Salpeterſäure auf Schwefelcyankalium außer dem Cyanoxyſulfid je nach der Temperatur und Concentration noch andere Körper und auch Gemenge mehrerer Stoffe.

D. Ueberſ.

welcher kein Metaſchwefelcyan mehr iſt, ſondern die Thiocyanwaſſerſtoffſäure Parnells darſtellt, welche aber wenig unterſucht worden iſt. Es ſcheint indeſſen, daß die Thiocyanmetalle 4 Aequivalente Metall enthalten.

Die wahrſcheinliche Formel der Thiocyanwaſſerſtoffſäure wäre nach Parnell:

$$Cy_{10}\ S_{12}\ H_8 + 2\,H_2\,O.\ ^{**})$$

Schwefelcyanſäure. Acide sulfocyanique.

(Schwefelcyanwaſſerſtoffſäure. Schwefelblauſäure. Rhodanwaſſerſtoffſäure. Schwefelcyan-Schwefelwaſſerſtoffſäure.)

Porret, Phil. Transact. 1814, 527; auch Schweigg. Journ. XVII, 258, auch Gilb. Ann. LIII, 184. — Grotthuß, Schweigg. Journ. XX, 225. — Vogel, Schweigg. Journ. XXIII, 15. — Wöhler, Gilb. Annal. LXIX, 271. — Liebig, Ann. d. Pharm. XXVI, 174. LIII, 330. — Völkel, Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIII, 100. Pogg. Annal. LVIII, 135. LXII, 106. — Löwig, Pogg. Annal. LXVII, 101.

Schwefelcyanmetalle: Berzelius, Schweigg. Journ. XXXI, 42. — Liebig, Pogg. Annal. XV, 546. Ann. d. Pharm. XI, 18. Ann. d. Chem. u. Pharm. L, 348. LI, 288. — Claus, J. f. pr. Chem. XV, 401. — Boeckmann, Ann. d. Pharm. XXII, 153. — Meillet, J. de Pharm. XXVII, 628 — Artus, J. f. pr. Chem. VIII, 252. — Winkler, Buchn. Repert. 2. Reihe III, 398. — Meitzendorff, Pogg. Ann. LV, 63.

4222. Wir beſchreiben unter dem Namen Schwefelcyanſäure die Schwefelblauſäure:

$$Cy_2\,S,\ H_2\,S,$$

welche dem Cyanſäure-Hydrat mit der Formel

$$Cy_2\,O,\ H_2\,O$$

entſpricht.

**) Die Thiocyanwaſſerſtoffſäure Parnells, welche durch Kochen des Cyanoxyſulfids mit verdünnter Kalilauge, ꝛc. bereitet worden, ſcheint nach den Verſuchen von Völkel keine ungemengte Subſtanz von gleichbleibender Zuſammenſetzung zu ſeyn. Außer dieſem Körper entſtehen bei der Einwirkung von Aezkali auf Cyanoxyſulfid beſonders auch Schwefelkalium, Schwefelcyankalium und unterſchwefligſaures Kali.

D. Ueberſ.

Mit den Baſen bildet die Schwefelcyanſäure die ſchwefelcyanſauren Salze, deren allgemeine Formel

$$Cy_2 S + MS$$

iſt und welche folglich den cyanſauren Salzen analog zuſammengeſetzt ſind.

Dieſe Art, die Zuſammenſetzung der Schwefelblauſäure zu betrachten, ſcheint uns gegründeter zu ſeyn, als jene, welche auf der Annahme eines unbekannten Radikals, des Schwefelcyans, beruht. Sie wird ſehr unterſtützt durch die Analogien, welche die Cyanſäure und Schwefelcyanſäure in ihrer Zerſetzungsweiſe zeigen. Die Annahme des Schwefelcyans wird nur dann nothwendig, wenn man die allgemeine Theorie der Waſſerſtoffſäuren von Davy annimmt, in welchem Falle die Zuſammenſetzung der Cyanſäure durch $Cy_2 O_2, H_2$ und jene der Schwefelcyanſäure durch $Cy_2 S_2, H_2$ ausgedrückt wird.

Die Schwefelcyanſäure könnte aber auch eben ſo gut als eine der Cyanurſäure analoge Säure angeſehen werden, in welchem Falle die vorhergehenden Formeln zu verdreifachen wären, um ſie in die Pruſſianreihe, wozu die Pruſſianverbindungen und die Cyanurſäure gehören, zu bringen.

Man wird ſehr geneigt, dieſer Anſicht beizuſtimmen, wenn man bedenkt, daß die Schwefelcyanverbindungen aus den Pruſſianverbindungen gebildet werden und die Zerſetzung der Schwefelcyanüre Produkte von höherer Formel giebt als jene der Verbindungen aus der Cyanreihe. Ferner entſteht aus dem Schwefelcyanammonium bei der Behandlung mit Chlor das der Cyanurſäure entſprechende Cyanchlorid.

Bei dieſer Anſicht hätte man:

$Cy_6 O_3, 3 H_2 O$ Pruſſianſäure oder Cyanurſäure.

$Cy_6 S_3, 3 H_2 S$ Schwefelpruſſianſäure oder Schwefelblauſäure.

$Cy_6 S_3, 3 MS$ Schwefelpruſſianüre oder Schwefelcyanverbindungen.

Der gegründetſte Einwurf, den man gegen letztere Anſicht machen könnte, iſt der, daß es keine Schwefelcyanverbindung gibt, welche mehr als ein Metall enthält. Man kennt alſo kein Sulfocyanür, welches unter eine der folgenden allgemeinen Formeln gebracht werden könnte:

$Cy_6 S_3, 2MS, H_2 S,$

oder $Cy_6 S_3, 2MS, M'S,$ ꝛc.

M und M' bezeichnen Metalle in dieſen Formeln.

Dieſer Umſtand hat uns unſchlüſſig gemacht, die Schwefelcyanverbindungen in die Pruſſianreihe zu bringen. Wir behalten alſo einſtweilen die einfachere Formel

$$Cy_2 S + H_2 S$$

bei, um die Zuſammenſetzung der Schwefelcyanſäure auszudrücken.

Dieſe Säure iſt von Rink zuerſt dargeſtellt worden. Porret fand ſpäter, daß ſie aus den Elementen der Blauſäure und aus Schwefel zuſammengeſetzt ſey, und nannte ſie Schwefelchyazicſäure, Sulphuretted chyazic-acid.

Sie iſt eine farbloſe, Lackmus ſtark röthende Flüſſigkeit von ſtechendem Geruche und ſehr ſaurem Geſchmacke. Ihr ſpecifiſches Gewicht iſt 1,022. Sie kocht bei 103° und kryſtalliſirt bei — 10°. Gießt man ſie in einen glühenden Platintiegel, ſo wird ſie zerſetzt. Ein Theil Schwefel ſcheidet ſich dabei ab und verbrennt.

Der Dampf der Schwefelcyanſäure wird beim Durchleiten durch ein glühendes Porzellanrohr zerſetzt; man erhält Schwefel, Blauſäure und Ammoniak, ohne Abſatz von Kohle. Enthält die glühende Röhre Eiſendrehſpäne, ſo bildet ſich Schwefeleiſen, Blauſäure und Schwefelwaſſerſtoff.

Die Schwefelcyanſäure wird beim Behandeln mit Salpeterſäure oder Chlor in Metaſchwefelcyan verwandelt; bei verlängerter Einwirkung entſtehen Schwefelſäure und Cyanſäure und in Folge weiterer Zerſetzung der entſtehenden Cyanſäure kohlenſaures Ammoniak.

Wird ein Gemiſch von Schwefelcyanſäure und Chlorwaſſer gelinde erwärmt, ſo entwickelt ſich ein ſehr deutlicher Blauſäure-Geruch, und läßt man den Dampf in Kalkwaſſer gehen, ſo erhält man Cyancalcium, welches mit Eiſenſalzen Berlinerblau gibt.

Salpeterſäure und Unterſalpeterſäure entwickeln daraus auch Blauſäure und verwandeln allen Schwefel in Schwefelſäure. Nur die concentrirte Schwefelſäure präcipitirt daraus Schwefel.

Kocht man die Schwefelcyanſäure mit Jod, ſo wird ſie unter Bildung von Jodwaſſerſtoffſäure zerſetzt.

Wenn man die Schwefelcyanſäure ſich ſelbſt überläßt, ſo zerſetzt ſie ſich nach und nach und bildet eine braune Flüſſigkeit, aus der ſich zuletzt ein gelber Körper ausſcheidet, der jenem durch Einwirkung des Chlors auf auflösliche Schwefelcyanmetalle entſtehenden ähnlich iſt. *)

Die Schwefelcyanſäure gibt mit Eiſenoxydſalzen eine ſehr intenſive blutrothe Färbung, welche Reaction ſo deutlich iſt, daß geringe Spuren von Eiſenoxydſalzen durch dieſes Reagens entdeckt werden können; indeſſen iſt daſſelbe doch weniger empfindlich als Pruſſianeiſenkalium oder Galläpfelaufguß.

Die concentrirte Schwefelcyanſäure verurſacht in einer Gabe von 2 Grammen plötzlichen Tod. Iſt ſie ſehr ſchwach und wird ſie in wiederholten Gaben beigebracht, ſo wirkt ſie auf die Reſpirationsorgane, bringt Convulſionen hervor und führt langſam den Tod herbei. Eine ſehr geringe Menge dieſer Säure macht das Athmen beſchwerlich, in welchem Falle die Säure durch den Urin entleert wird ohne weitere Beſchwerden zu veranlaſſen.

Dieſe Wirkungen der Schwefelcyanſäure rühren ohne Zweifel von der Eigenſchaft her, ſich, beſonders in etwas concentrirtem Zuſtande, unter Freiwerden von Blauſäure zu zerſetzen, denn die Schwefelcyanſäure ſcheint an und für ſich keine giftigen Eigenſchaften zu beſitzen.

Die Schwefelcyanſäure wird durch Behandlung einer concentrirten Auflöſung von Schwefelcyankalium oder ſchwefelcyanſaurem Schwefelkalium mit ſyrupartiger Phosphorſäure erhalten. Man nimmt die Operation in einer Retorte vor und unterwirft das Gemenge der Deſtillation, wobei ſich die Schwefelcyanſäure in der Retorte anſammelt. Auch kann man dieſe Säure durch Zerſetzung von Schwefelcyanblei mittelſt verdünnter Schwefelſäure und Beendigung der Zerſetzung durch Schwefelwaſſerſtoff darſtellen.

---

*) Die Produkte der freiwilligen Zerſetzung der Schwefelcyanſäure ſind hauptſächlich Blauſäure und Ueberſchwefelblauſäure, die ſich als gelbes Pulver ausſcheidet. Noch ſchneller erfolgt dieſe Zerſetzung in der Wärme und durch Einwirkung anderer Säuren. D. Ueberſ.

Letzteres Verfahren liefert eine verdünnte Schwefelblauſäure, aber nach Liebig iſt dieſes die einzige Methode, nach welcher man eine reine Säure bekommen kann.

Das ſchwefelcyanſaure Schwefelkalium gibt bei der Deſtillation mit ſyrupdicker Phosphorſäure ein Produkt, welches nach den Verſuchen von Völkel und Meitzendorff immer etwas Ammoniak, Kohlenſäure, Schwefelkohlenſtoff, Schwefelwaſſerſtoff und Blauſäure enthält, während eine dieſen Zerſetzungsprodukten entſprechende Menge Ueberſchwefelblauſäure in der Retorte bleibt. Verſucht man, trocknes ſchwefelcyanſaures Schwefelblei mit waſſerfreiem Schwefelwaſſerſtoffgas zu zerſetzen, ſo erhält man eine milchige Flüſſigkeit, welche wahrſcheinlich reine Schwefelcyanſäure iſt, die ſich aber, wie man weiter unten ſehen wird, beinahe augenblicklich zerſetzt.

Die Schwefelblauſäure iſt von L. Gmelin in den Samen der Cruciferen und im Speichel der Menſchen und Schafe aufgefunden worden. *)

Schwefelcyanüre oder ſchwefelcyanſaure Schwefelmetalle.

(Rhodanüre.)

4223. Betrachtet man die Schwefelcyanſäure als eine der Cyanſäure entſprechende Verbindung, und ſtellt man dafür die Formel $Cy_2 S, H_2 S$ auf, ſo werden die bei Berührung dieſer Säure mit den Metalloxyden entſtehenden Verbindungen durch folgende allgemeine Formel ausgedrückt:

$$Cy_2 S + MS.$$

Es iſt wahr, daß mehrere Schwefelcyanmetalle durch Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt werden und ein Schwefelmetall geben, während die unter dem Namen Sulfoſalze bekannten Verbindungen der unorganiſchen Chemie durch Schwefelwaſſerſtoff keine Veränderung erleiden.

In den Schwefelcyanverbindungen ſpielt aber das Schwefelmetall die Rolle der Baſis, während es in den Sulfoſalzen der unorganiſchen Chemie die Funktion einer Säure hat.

---

*) Pettenkofer d. J. hat in neueſter Zeit die Gegenwart des Schwefelcyans im menſchlichen Speichel beſtätiget (S. Repertorium f. d. Pharm. 2 Reihe XLI, 289).
D. Ueberſ.

Völkel hat außerdem beobachtet, daß die metalliſchen Sulfocyanüre, welche in der Kälte nicht durch verdünnte Säuren angegriffen werden, gerade ſolche Metalle enthalten, deren Sulfüre unter dieſen Umſtänden ſelbſt unangreifbar ſind. Dahin gehören das Schwefelcyankupfer, Schwefelcyanblei und Schwefelcyanſilber. Die metalliſchen Sulfocyanüre, deren Schwefelverbindungen durch mit Waſſer verdünnte Säuren angreifbar ſind, erleiden hingegen von Seite dieſer Säuren eine Zerſetzung, wodurch Schwefelcyanſäure in Freiheit geſetzt wird.

Die metalliſchen Schwefelcyanverbindungen werden erhalten, entweder durch directe Behandlung der Oxyde mit Schwefelcyanſäure, oder durchs Zuſammenſchmelzen eines alkaliſchen Pruſſianoferrürs mit Schwefel, oder auch durchs Glühen eines Mehrfach-Schwefelalkalis in einem Strom von Cyangas.

Die unlöslichen Schwefelcyanüre können auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft mittelſt löslicher Schwefelcyanverbindungen dargeſtellt werden. Die letzteren haben alle die Eigenſchaft, die Eiſenoxydſalze blutroth zu färben.

Die alkaliſchen Schwefelcyanüre widerſtehen, wenn ſie getrocknet ſind, der Glühhitze. Die Schwefelcyanüre der eigentlichen Metalle geben beim Erhitzen bei abgeſchloſſener Luft im Allgemeinen Stickſtoff, Schwefelkohlenſtoff und ein Schwefelmetall. Die meiſten Schwefelcyanverbindungen ſind in Waſſer und Alkohol löslich. Alle löslichen Schwefelcyanüre laſſen ſich mit Cyanqueckſilber zu leicht kryſtalliſirbaren Doppelverbindungen vereinigen.

42[illegible]4. **Schwefelcyankalium.** Das Schwefelcyankalium wird durchs Erhitzen von entwäſſertem gelben Pruſſianeiſenkalium mit Schwefelblumen erhalten. Man nimmt 2 Theile waſſerfreies Blutlaugenſalz und 1 Theil Schwefel, mengt beide innig zuſammen und erhitzt das Gemeng in einem eiſernen Gefäße bis zur ſchwachen Rothglühitze. Es bildet ſich Schwefelcyankalium, Schwefelkohlenſtoff und Stickſtoff. Um das Schwefelcyankalium aus der geſchmolzenen Maſſe auszuziehen, braucht man dieſe nur mit Alkohol zu behandeln, welcher das Schwefelcyankalium auflöst und beim Verdunſten wieder ausſcheidet. Hat man beim Schmelzen die Temperatur nicht hinreichend erhöht, ſo enthält die Maſſe Schwefelcyaneiſen. In dieſem Falle

behandelt man ſie mit Waſſer und ſetzt zur Flüſſigkeit kohlenſaures Kali, welches das Eiſen als Oxyd präcipitirt und das Schwefelcyaneiſen in Schwefelcyankalium verwandelt; man filtrirt und verdampft die filtrirte Flüſſigkeit, worauf das Schwefelcyanür herauskryſtalliſirt. Enthält es kohlenſaures Kali, ſo behandelt man die Kryſtalle mit Alkohol, der nur das Schwefelcyankalium auflöst.

Nach Liebig erhält man ein Drittel mehr Schwefelcyankalium, als nach obiger Methode, wenn man ein Gemeng von 46 Theilen geröſtetem Blutlaugenſalz, 17 Theilen kohlenſaurem Kali und 32 Theilen Schwefel zuſammenſchmilzt und die klar gefloſſene, zuletzt zur ſchwachen Glühhitze gebrachte Maſſe mit Weingeiſt auskocht. Aus der filtrirten farbloſen Löſung kryſtalliſirt das Salz ſehr rein heraus.

Das Schwefelcyankalium kryſtalliſirt in langen farbloſen Priſmen, welche waſſerfrei ſind. Es hat einen dem des Salpeters ähnlichen Geſchmack; an feuchter Luft zerfließt es. Vom kochenden Alkohol wird es in großer Menge aufgelöst. Seine Formel iſt

$$Cy_2\,S + Kl\,S.$$

Das Doppelſalz von Cyanqueckſilber mit Schwefelcyankalium wird erhalten, wenn man zu einer Auflöſung von Cyanqueckſilber Schwefelcyankalium ſetzt; es ſchießt aus der erhitzten Flüſſigkeit beim Erkalten in breiten Blättern oder langen weißen glänzenden Nadeln an, welche beſtehen aus

$$2\,Cy_2\,Hg + Cy_2S,\ Kl\,S.$$

Schwefelcyannatrium. Dieſes Salz, welches u. a. durch Sättigung der Schwefelcyanſäure mit kohlenſaurem Natron dargeſtellt werden kann, kryſtalliſirt in waſſerfreien, in Waſſer und Alkohol ſehr leicht löslichen, zerfließlichen rhombiſchen Tafeln. Es hat zur Formel:

$$Cy_2\,S + Na\,S.$$

Schwefelcyanammonium. Man erhält dieſe Verbindung durch Sättigung der Schwefelcyanſäure mit Ammoniak und Eindampfen der Flüſſigkeit bei gelinder Wärme als eine aus waſſerfreien glänzenden Tafeln beſtehende zerfließliche Salzmaſſe. Beim Erhitzen entweicht daraus Ammoniak, dann Schwefelkohlenſtoff und Schwefelammonium. Der Rückſtand beſteht,

wenn die Wärme nicht zu weit getrieben wurde, aus Melam oder aus einem Gemeng von Melam und Mellon. *)

Schwefelcyanbaryum. Es kann durch Sättigung der Schwefelcyanſäure mit kohlenſaurem Baryt dargeſtellt werden. Es kryſtalliſirt in langen, in Waſſer und Alkohol leicht löslichen Nadeln, die an der Luft zerfließen, beim Stehen neben Schwefelſäure aber verwittern. Seine Formel iſt

$$Cy_2\,S,\ Ba\,S + 2\,H_2\,O.$$

---

*) Das Verhalten des Schwefelcyanammoniums in der Hitze und die bei verſchiedenen Wärmegraden daraus entſtehenden zahlreichen Zerſetzungsprodukte ſind von Völkel näher ſtudirt worden.

Das Salz ſchmilzt bei 145° und fängt bei 160° ſich zu zerſetzen an; bei 260 bis 270° iſt die Zerſetzung vollſtändiger; es entweichen Ammoniak, Schwefelkohlenſtoff, Schwefel, Mehrfachſchwefelammonium, Schwefelcyanammonium und Cyanammonium; gleichzeitig legt ſich im Retortenhals Zeiſes Doppeltſchwefelwaſſerſtoff-Schwefelcyan an. In der Retorte bleibt ein Gemeng von unzerſetztem Schwefelcyanammonium mit mehreren neuen Körpern, welche durch Behandlung der Maſſe mit kaltem und kochendem Waſſer von einander getrennt werden können, und wovon drei näher unterſucht worden ſind, nämlich:

Alphenſulfid, $C_{20}\,H_{20}\,Az_{20}\,S_2$, weißes nicht kryſtalliniſches Pulver, ſchwer löslich in kaltem, leichter löslich in kochendem Waſſer und Alkohol.

Phalenſulfid, $C_{24}\,H_{24}\,Az_{24}\,S_2$, dem vorigen ſehr ähnlich, weiß, pulverförmig, aber leichter in Waſſer löslich.

Phelenſulfid, $C_{28}\,H_{28}\,Az_{28}\,S_2$, kryſtalliniſch, leicht löslich in kaltem Waſſer, auch in Alkohol löslich.

Bei 300° erhält man aus dem Schwefelcyanammonium ebenfalls die oben angegebenen flüchtigen Produkte und als Rückſtand neben unzerſetztem Salz ein Gemeng, welches hauptſächlich aus Phelenſulfid und zwei anderen Stoffen, dem Argenſulfid und Polien beſteht.

Das Argenſulfid $C_{32}\,H_{32}\,Az_{32}\,S_2$, welches in kaltem Waſſer und Alkohol kaum, in kochendem Waſſer aber löslich iſt und ſich beim langſamen Verdunſten dieſer Löſung in kleinen farbloſen Kryſtallen ausſcheidet, reiht ſich in Beziehung auf die Conſtitution den obigen drei Körpern an. Völkel betrachtet das Alphen-, Phalen-, Phelen- und Argen-Sulfid als Schwefelverbindungen beſonderer Radikale; nach Liebig kann man aber die Zuſammenſetzung aller dieſer Körper eben ſo gut durch Formeln ausdrücken, welche Verbindungen von Melamin oder Mellon und Ammoniak mit verſchiedenen Mengen Schwefels darſtellen.

Das Polien, $C_{12}\,H_{12}\,Az_{12}$, iſt weiß, pulverförmig, ſelbſt in kochendem Waſſer nur ſehr ſchwer löslich, unlöslich in Alkohol und Aether. Es iſt ebenſo zuſammengeſetzt und verhält ſich auch in vieler Beziehung wie das Melamin, weßhalb wir davon ſchon beim Melam und Melamin in einer Anmerkung auf S. 784 geſprochen haben. Seine Entſtehung aus Schwefelblauſäure kann erklärt werden,

Die Verbindung des Cyanqueckſilbers mit Schwefelcyanbaryum kryſtalliſirt in kleinen perlmutterartig glänzenden Schuppen und beſteht aus

$$2\,Cy_2\,Hg + Cy\,S,\ Ba\,S.$$

Schwefelcyanſtrontium. Dieſes Salz kryſtalliſirt in warzenförmigen zerfließlichen Warzen und hat zur Formel:

$$Cy_2\,S,\ Ba\,S + 3\,H_2\,O.$$

Schwefelcyancalcium. Dieſes iſt ein ſehr leicht zerfließliches Salz, welches beſteht aus:

$$Cy_2\,S,\ Ca\,S + 3\,H_2\,O.$$

Die Verbindung dieſes Salzes mit Cyanqueckſilber kryſtalliſirt in weißen glänzenden Blättchen und hat zur Formel:

$$2\,Cy_2\,Hg + Cy_2\,S,\ Ca\,S.$$

Schwefelcyanmagneſium. Es kryſtalliſirt nach dem Abdampfen ſeiner Auflöſung über Schwefelſäure in nicht zu beſtimmender Form und iſt in Waſſer und Alkohol leicht löslich. Es hat zur Formel:

$$Cy_2\,S,\ Mg\,S + 4\,H_2\,O.$$

Die Doppelverbindung von Cyanqueckſilber mit Schwefelcyanmagneſium bildet ein weißes kryſtalliniſches Pulver und hat zur Formel:

$$2\,Cy_2\,Hg + Cy\,S,\ Mg\,S.$$

Schwefelcyanaluminium. Wird eine Auflöſung von Thonerdehydrat in Schwefelcyanſäure abgedampft, ſo entweicht Schwefelcyanſäure; Waſſer löst von dem trocknen Rückſtande einen Theil auf und läßt einen zweiten als gelbe Flocken ungelöst. Erſterer ſcheint das neutrale und letzterer das baſiſche Salz zu ſeyn.

---

wenn man annimmt, daß der Schwefel derſelben mit der Hälfte des Kohlenſtoffs verbunden als Schwefelkohlenſtoff daraus entweicht.

Bei 310° bis 320° bekommt man wieder dieſelben flüchtigen Produkte und einen gelblichweißen Rückſtand, der größtentheils Polien iſt. Erhitzt man dieſes noch weiter, ſo zerſetzt es ſich unter Ammoniakentwicklung in eine Reihe von Körpern, deren Endglied das Glaucen, $C_8\,H_2\,Az_6$ oder $C_{12}\,H_3\,Az_9$, ein gelblichweißer, in allen Löſungsmitteln unlöslicher Körper iſt. Bei ſtärkerer anhaltender Glühhitze zerfällt endlich dieſes in Cyan, Blauſäure und Stickgas. Daß Völkel Liebigs Melam für ein Gemenge von den zwiſchen Polien und Glaucen liegenden Zerſetzungsprodukten hält, haben wir ſchon auf S. 784 erwähnt.

D. Ueberſ.

Schwefelcyanmangan. Es kryſtalliſirt beim Abdampfen der Auflöſung von kohlenſaurem Manganoxydul in Schwefelcyanſäure über Schwefelſäure in nicht zu beſtimmender Form, iſt in Waſſer und Alkohol leicht löslich und hat zur Formel:

$$Cy_2 S, Mn S + 3 H_2 O.$$

Schwefelcyanzink. Es iſt in Waſſer und Alkohol löslich; ſeine Auflöſung effloreſcirt gern. Seine Formel iſt

$$Cy_2 S + Zn S.$$

Das Schwefelcyanzink bildet mit Ammoniak eine als rhombiſche Prismen kryſtalliſirende, vom Waſſer unter Abſcheidung von Zinkoxyd zerſetzbare Verbindung, welche folgende Formel hat:

$$Cy_2 S, Zn S + Az_2 H_6.$$

Schwefelcyankobalt ſtellt eine kryſtalliniſche, in Waſſer und Alkohol leicht lösliche, gelblichbraune Maſſe dar, welche beſteht aus

$$2 (Cy_2 S + Co S) + H_2 O.$$

Mit Ammoniak verbindet ſich das Schwefelcyankobalt theils zu einem rothbraunen in Waſſer löslichen, in Alkohol unlöslichen Pulver, theils zu blauen in Waſſer und Alkohol löslichen Kryſtallen, welche Verbindungen aber noch nicht näher unterſucht worden ſind.

Schwefelcyannickel iſt ein gelbliches kryſtalliniſches, in Waſſer und Alkohol lösliches Pulver von der Formel:

$$2 (Cy_2 S + Ni S) + H_2 O.$$

Die Verbindung des Schwefelcyannickels mit Ammoniak ſtellt blaue glänzende, an der Luft langſam verwitternde, durch Waſſer zerſetzbare Kryſtalle dar und enthält:

$$Cy_2 S + Ni S + 2 Az_2 H_6.$$

Schwefelcyaneiſen. Eiſenſchwefelcyanür und Eiſenſchwefelcyanid können ohne Zerſetzung nicht in feſter Form dargeſtellt werden.

Schwefelcyankadmium. Es bildet kleine, farbloſe, glänzende, ſchwerlösliche Kryſtalle von der Formel:

$$Cy_2 S + Cd S.$$

In Ammoniak löst ſich das Schwefelcyankadmium vollſtändig auf, welche Auflöſung beim Concentriren glänzend weiße, vom Waſſer zerſetzbare Kryſtalle von Schwefelcyankadmium-Ammoniak fallen läßt. Die Formel dieſer Verbindung iſt:

$Cy_2S, CdS + Az_2H_6$.

Schwefelcyanwismuth. Bringt man Wismuthoxydhydrat mit Schwefelcyanſäure zuſammen, ſo entſteht ein gelbes Pulver, welches ein baſiſches Salz iſt, und eine orangerothe Auflöſung, die beim Concentriren das neutrale Salz als dunkel orangerothes Pulver liefert. Beide Salze werden durch Waſſer zerſetzt. Die Formel für die neutrale Verbindung iſt:

$$Cy_2S + BiS.$$

Die baſiſche Verbindung hat zur Formel:

$$Cy_2S, BiS + 4BiO + 2H_2O.$$

Schwefelcyanblei. Man erhält es durch doppelte Zerſetzung, wenn eine Auflöſung von Bleizucker mit einer Auflöſung von Schwefelcyankalium vermiſcht wird. Waren die angewandten Flüſſigkeiten gehörig concentrirt, ſo ſcheidet ſich das Schwefelcyanblei, CyS, PbS, als gelbe glänzende Kryſtalle aus, welche durch kochendes Waſſer in Schwefelcyanſäure und baſiſches Schwefelcyanblei zerſetzt werden.

Baſiſches Schwefelcyanblei. Es bildet ſich beim Vermiſchen einer Auflöſung von Schwefelcyankalium mit dreibaſiſchem eſſigſaurem Bleioxyd als weißer käſiger Niederſchlag, der beim Trocknen pulverig und gelblich wird.

Dieſes Salz hat zur Formel $Cy_2S, PbS + PbO + H_2O$.

Schwefelcyankupfer. Das Kupferſulfocyanür, $Cy_2S + Cu_2S$, iſt ein weißes körniges, in Waſſer und verdünnten Säuren unlösliches Pulver. Wird daſſelbe mit Ammoniak übergoſſen und damit digerirt, ſo erhält man beim Erkalten der Auflöſung dünne Kryſtallblättchen, die in der darüber ſtehenden Flüſſigkeit ſtahlblau ausſehen, herausgenommen aber grau ſind und wahrſcheinlich eine Verbindung von Kupferſulfocyanür mit Ammoniak darſtellen.

Das Kupferſulfocyanid, $Cy_2S + CuS$, erhält man entweder durch Fällung von ſehr concentrirten Auflöſungen von Kupferoxydſalzen mit Schwefelcyankalium, oder durch Sättigung von concentrirter Schwefelcyanwaſſerſtoffſäure mit kohlenſaurem Kupferoxyd oder Kupferoxydhydrat als ſammetſchwarzes Pulver, welches beim Behandeln mit Waſſer nach und nach in weißes Kupferſulfocyanür, in Schwefelcyanſäure, Blauſäure und in Schwefelſäure zerfällt.

Mit Ammoniak bildet das Kupferſulfocyanid eine in blauen Nadeln kryſtalliſirende Verbindung, $Cy_2 S, CuS + Az_2 H_6$, welche ſich in wenig Waſſer mit blauer Farbe auflöst, durch eine größere Menge Waſſer aber zerſetzt wird.

Queckſilberſulfocyanür. Man erhält es durch Fällung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul mit Schwefelcyankalium, wozu man die Flüſſigkeiten verdünnt anwenden muß. Der entſtandene Niederſchlag iſt gewöhnlich weiß, geſchmacklos, unlöslich in Waſſer und verdünnten Säuren. Durch kochendes Waſſer wird er in metalliſches Queckſilber und Queckſilberſulfocyanid zerlegt.

Läßt man auf Queckſilberſulfocyanür in einer horizontalen Glasröhre Schwefelwaſſerſtoffgas wirken, ſo wird es zerſetzt in Schwefelqueckſilber und in ein Produkt, welches in der Wärme deſtillirbar iſt und ſich zu öligen Tropfen verdichtet. Dieſe Subſtanz, welche wahrſcheinlich reine Schwefelcyanſäure iſt, wird nach Wöhlers Beobachtung ſchnell zerſetzt. Sie verwandelt ſich in kleine Kryſtalle, die ihrerſeits ſich bald unter Blauſäure-Entwicklung zerſetzen und in eine in Waſſer unlösliche orangegelbe Maſſe verwandeln. Letztere Subſtanz iſt die Ueberſchwefelblauſäure, $Cy_2 S_3 H_2$.

Das Queckſilberſulfocyanür beſteht aus $Cy_2 S + Hg_2 S$.

Queckſilberſulfocyanid. Es entſteht, wenn Schwefelcyanſäure genau mit Queckſilberoxyd neutraliſirt wird; man darf dieſen Punkt nicht überſchreiten, weil man es außerdem mit Sulfocyanür gemengt erhalten würde. Das lösliche Sulfocyanid ſcheidet ſich beim freiwilligen Verdunſten nach und nach in Kryſtallen aus. Wir haben geſehen, daß dieſes Salz ebenfalls bei der Zerſetzung des Queckſilberſulfocyanürs durch kochendes Waſſer entſteht. Amoniak bringt in der Auflöſung des Queckſilberſulfocyanids einen gelben Niederſchlag hervor, welcher bei Behandlung mit kochender Kalilauge kein Ammoniak entwickelt und bei 180° unter kleiner Exploſion ſich plötzlich zerſetzt. Klaus betrachtet dieſen Niederſchlag als eine Verbindung von Queckſilberſulfocyanid mit Queckſilberoxyd, deren Zuſammenſetzung nach Gundlach durch die Formel $Cy_2 S_2 Hg + 3 HgO$ ausgedrückt wird. Das Queckſilberſulfocyanid verbindet ſich mit Schwefelcyankalium

zu einem kryſtalliſirbaren Doppelſalze, deſſen Formel nach **Klaus** $Cy_2 S, KlS + 2(Cy_2 S, HgS) + H_2 O$ iſt.

Das gut getrocknete Queckſilberſulfocyanid verwandelt ſich in der Hitze in Schwefelkohlenſtoff, Doppeltſchwefelqueckſilber und Mellon.

Das Queckſilberſulfocyanid beſteht aus $Cy_2 S + HgS$.

Schwefelcyanſilber. Es bildet ſich beim Vermiſchen von aufgelöstem ſalpeterſaurem Silberoxyd mit einer Auflöſung von Schwefelcyankalium als weißer käſiger Niederſchlag, der ſich in Ammoniak löst und daraus in glänzend weißen Schuppen kryſtalliſirt. Seine Formel iſt $Cy_2 S + AgS$.

Schwefelcyanäther. Nach **Löwig** erhält man beim Sättigen einer concentrirten Auflöſung von Schwefelcyankalium mit Chloräthyl Chlorkalium und Schwefelcyanäthyl, welche Reaction unter Mitwirkung des Sonnenlichtes ziemlich ſchnell erfolgt. Um die Aethylverbindung zu reinigen, vermiſcht man die Flüſſigkeit mit dem gleichen Volumen Waſſers, deſtillirt, vermiſcht das Deſtillat mit dem doppelten Volumen Aethers und ſetzt ſo viel Waſſer hinzu, daß ſich der Aether, welcher das Schwefelcyanäthyl aufgelöst enthält, ausſcheidet. Man deſtillirt den Aether und fängt das zuletzt Uebergehende für ſich auf. Daſſelbe wird abermals mit Waſſer deſtillirt; im Deſtillat ſchwimmt das Schwefelcyanäthyl in Tropfen herum; man löst nun etwas Chlorcalcium in demſelben, um das Schwefelcyanäthyl auf der Oberfläche anzuſammeln. Wird daſſelbe abgenommen, einige Tage lang mit Chlorcalcium zuſammengeſtellt, dann abgegoſſen und für ſich deſtillirt, ſo erhält man es im reinen Zuſtande.

Das Schwefelcyanäthyl iſt eine dünnflüſſige, farbloſe, das Licht ſtark brechende Flüſſigkeit von ſüßem, anisähnlichem Geſchmacke und durchdringendem, mercaptanähnlichem Geruche. Bei einer Temperatur von 15° iſt ſein ſpecifiſches Gewicht gleich dem des Waſſers; auch der Siedepunkt liegt bei ungefähr 100°. Es kann lange Zeit mit Kalilauge gekocht werden, ohne daß eine merkliche Zerſetzung beobachtet wird. Kocht man es aber mit alkoholiſcher Kalilöſung, ſo entweichen Ammoniak und Zweifachſchwefeläthyl; im Rückſtand bleibt viel kohlenſaures Kali, aber keine Spur von Schwefelcyankalium. Bringt man

eine weingeiſtige Löſung von Einfachſchwefelkalium mit dem Schwefelcyanäthyl zuſammen, ſo bildet ſich Schwefelcyankalium und Schwefeläthyl. Die weingeiſtige Löſung des Schwefelcyanäthyls gibt mit Metallſalzen keinen Niederſchlag. Die Zuſammenſetzung dieſer Verbindung wird ausgedrückt durch die Formel $Cy_2\,S + C_8\,H_{10}\,S$. *)

Ueberſchwefelcyanſäure. Acide hypersulfocyanique.

(Ueberſchwefelcyanwaſſerſtoffſäure. Ueberſchwefelblauſäure. Geſchwefelte Schwefelblauſäure. Xanthanwaſſerſtoffſäure.

Wöhler, Gilb. Annal. LXIX, 271. — Liebig, Annal. d. Pharm. X, 8. — Woskreſensky, Liebigs org. Chem. 650. — Völkel, Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 75. Pogg. Annal. LVIII, 137 u. 150. LXI, 149. LXII, 105.

4225. Mit dem Namen Ueberſchwefelcyanſäure bezeichnen wir das von Wöhler entdeckte Zerſetzungsprodukt der Schwefelcyanſäure.

Leitet man ſalzſaures Gas über geſchmolzenes Schwefelcyankalium, ſo wird die freiwerdende Schwefelcyanſäure in Schwefelkohlenſtoff, Cyanwaſſerſtoffſäure und in eine in kaltem Waſſer beinahe unlösliche gelbe Subſtanz zerſetzt. Dieſe Subſtanz löst ſich in kochendem Waſſer und Alkohol und präcipitirt ſich daraus beim Erkalten in Geſtalt eines blaßgelben kryſtalliniſchen Pulvers. Auch in Aether iſt ſie auflöslich; ihre Auflöſungen reagiren ſchwach ſauer.

Nach der Analyſe von Woskreſensky wäre die rohe Formel dieſes Körpers $C_4\,Az_2\,S_3\,H_2$; ſie würde folglich 1 Atom Schwefel mehr enthalten als die Schwefelcyanſäure. Völkel hat ſpäter eine Unterſuchung dieſer Subſtanz vorgenommen und obige Zuſammenſetzung durch ſeine Analyſen beſtätiget. Uebrigens ſtellt er dafür folgende rationelle Formel auf:

$$Cy\,S_2,\ H_2\,S.$$

*) Das dem Schwefelcyanäthyl entſprechende Schwefelcyanmethyl hat vor Kurzem Cahours (compt. rend. XXII, 362) durch Deſtillation gleicher Theile von Schwefelcyankalium und ſchwefelſaurem Methyloxyd-Kalk in concentrirten Löſungen als Flüſſigkeit von betäubendem Knoblauchgeruch erhalten. D. Ueberſ.

Demnach wäre dieſer Körper eine Sulfoſäure, entſprechend einer unbekannten Oxydationsſtufe des Cyans, der Uebercyanſäure (Cy_2O_2, H_2O) deren Analogie ihre Entdeckung vorausſehen läßt. Abgeſehen von den zufälligen Zerſetzungsprodukten, erklärt Völkel die Bildung der Ueberſchwefelcyanſäure auf folgende Weiſe:

$$3(Cy_2S, H_2S) = 2(Cy_2S_2, H_2S) + Cy_2H_2.$$

Die Ueberſchwefelcyanſäure bildet die Ueberſchwefelcyanüre, deren allgemeine Formel

$$Cy_2S_2, MS$$

iſt.

Das Ueberſchwefelcyanblei, welches analyſirt worden iſt, ſtimmt in der Zuſammenſetzung mit dieſer Formel überein.

Völkel gibt folgende Methode als die beſte zur Bereitung der Ueberſchwefelcyanſäure an.

Man vermiſcht eine kalt geſättigte Auflöſung von Schwefelcyankalium in Waſſer mit ihrem 6 bis 8 fachen Volumen ſtarker Salzſäure und überläßt ſie 24 Stunden lang ſich ſelbſt. Im Anfang geſteht das Ganze zu einem weißen Brei, der ſchon nach einigen Minuten gelb zu werden anfängt. Nach einer Stunde etwa entwickelt ſich kohlenſaures Gas und Blauſäure, die Maſſe verliert ihre gallertartige Beſchaffenheit und verwandelt ſich in einen Brei von feinen Nadeln, die man mit kaltem Waſſer nur auszuwaſchen hat, um reine Ueberſchwefelcyanſäure zu haben. Man kann dieſe auch noch in Alkohol oder Aether auflöſen, um ſie kryſtalliſiren zu laſſen.

Zum Beweis, daß die Conſtitution dieſer Säure und ihrer Verbindungen mit den oben angegebenen Formeln übereinſtimme, bemerkt Völkel, daß die Ueberſchwefelcyanſäure in den Auflöſungen gewiſſer Metallſalze, z. B. in jener des ſchwefelſauren Kupferoxyds unter Freiwerden von Schwefelſäure Niederſchläge hervorbringt. Uebrigens iſt die Ueberſchwefelcyanſäure eine ſo ſchwache Säure, daß ſie durch Eſſigſäure aus ihren Verbindungen frei gemacht wird. Sucht man, welches die Metalllöſungen ſind, die durch die Ueberſchwefelcyanſäure präcipitirt werden, ſo ſieht man, daß es gerade diejenigen ſind, deren Metalle durch Schwefelwaſſerſtoff ſelbſt aus ſaurer Löſung gefällt werden.

Die Ueberſchwefelcyanſäure verhält ſich alſo wie die Verbindungen des Cyans mit Schwefelwaſſerſtoff, welche auch gewiſſe Metallſalze präcipitiren.

Wird die Auflöſung der Ueberſchwefelcyanſäure in kochendem Waſſer mit einer Auflöſung des neutralen eſſigſauren Bleioxydes vermiſcht, ſo erhält man einen ſchönen gelben Niederſchlag von überſchwefelcyanſaurem Schwefelblei, deſſen Zuſammenſetzung ausgedrückt wird durch die Formel $Cy_2\ S_2$, Pb S.

Wendet man zur Präcipitation baſiſch eſſigſaures Bleioxyd an, ſo erhält man ein baſiſches Salz, deſſen Conſtitution ausgedrückt wird durch die Formel

$$2\,(Cy_2\ S_2,\ Pb\ S) + Pb\ O.$$

Außerdem gibt die Ueberſchwefelcyanſäure mit ſalpeterſaurem Silberoxyd einen gelben Niederſchlag, der unter Abſcheidung von Schwefelſilber leicht zerſetzt wird, mit Queckſilberchlorid einen gelblichweißen, mit ſchwefelſaurem Kupferoxyd und Zinnchlorür einen gelben und mit Platinchlorid einen braungelben Niederſchlag. *)

---

*) Wir wollen obige Beſchreibung der Ueberſchwefelcyanſäure noch mit Folgendem ergänzen:

Durch wäſſeriges Ammoniak wird die Ueberſchwefelcyanſäure zerlegt in Schwefel, der ſich ausſcheidet, und in eine Schwefelcyanverbindung, die weniger Schwefel enthält als die Ueberſchwefelcyanſäure, aber mehr als die Schwefelcyanſäure und beim Abdampfen oder durch ſtarke Säuren ſich wieder in Schwefelcyanſäure und Ueberſchwefelcyanſäure zerſetzt. Dem Ammoniak ähnlich wirken die übrigen Alkalien und alkaliſchen Erden zerſetzend auf die Ueberſchwefelcyanſäure.

Salpeterſäure bewirkt beſonders in der Wärme die Bildung von Kohlenſäure, Schwefelſäure und Ammoniak aus der Ueberſchwefelcyanſäure.

In concentrirter Schwefelſäure löst ſie ſich ſchon in der Kälte auf; Waſſer ſcheidet ſie aus dieſer Auflöſung unverändert wieder ab; beim Kochen aber entwickelt ſich daraus ſchweflige Säure.

Durch waſſerfreies Chlor wird die Ueberſchwefelcyanſäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, aber beim gelinden Erwärmen in Chlorſchwefel, Chlorcyan, Salzſäure und einen braunrothen Körper von nicht conſtanter Zuſammenſetzung zerſetzt Außer dieſem braunrothen Körper entſteht in geringer Menge auch noch ein weißer, in Waſſer unlöslicher, in Alkohol löslicher Körper, der nach Völkel aus $C_{20}\ Az_{10}\ H_6\ S_6\ Cl_2$ beſteht, alſo weniger Waſſerſtoff und Schwefel enthält als die Ueberſchwefelcyanſäure.

Verhalten der Ueberſchwefelcyanſäure in höherer Temperatur. Die zahlreichen Zerſetzungsprodukte, welche aus der Ueberſchwefelcyanſäure bei allmählig geſteigerter Hitze entſtehen, ſind von Völkel näher unterſucht worden; die

Verſchiedene ſchwefelhaltige Cyanverbindungen.

Gay-Luſſac, Ann. de Chim. XCV, 136; auch Gilb. Annal. LIII, 164. — Wöhler, Pogg. Annal. III, 178. — Liebig und Wöhler, Pogg. Ann. XXIV, 167. — Völkel, Ann. d. Ch. u. Pharm. XXXVIII, 314. Pogg. Ann. LXII, 115. LXIII, 96.

4226. Durch die Einwirkung des Schwefelwaſſerſtoffs auf Cyan entſtehen zwei Verbindungen, wovon die eine von Gay-Luſſac und die andere von Wöhler entdeckt worden iſt. Wir wollen dieſelben in dieſem Anhang an die Cyanverbindungen

---

meiſten derſelben ſind ſchwefelhaltig und werden von Völkel als Schwefelverbindungen beſonderer Radikale betrachtet.

Bei 140° beginnt die Säure ſich zu zerſetzen und zerfällt zum Theil in Schwefel und Schwefelblauſäure; bei 145° tritt auch etwas Schwefelkohlenſtoff auf, aber kein Schwefelwaſſerſtoff. Kocht man die ſo weit erwärmte Säure mit Waſſer aus, ſo löst ſie ſich größtentheils darin auf, mit Zurücklaſſung eines gefärbten Rückſtandes, der aus Schwefel und einer neuen Schwefelverbindung beſteht. Letztere kann mit verdünnter Kalilauge ausgezogen und durch eine Säure aus dieſer Löſung niedergeſchlagen werden. Dieſe Verbindung, welche Melenſulfid genannt worden iſt, hat eine dunkelbraune Farbe und $C_{14}\ Az_{8}\ H_{8}\ S_{6}$ zur Formel bekommen; ſie iſt ein Zerſetzungsprodukt der Schwefelcyanſäure und entſteht daraus, indem 4 At. derſelben in 1 At. Melenſulfid und 1 At. Schwefelkohlenſtoff zerfallen. Bei 150° bilden ſich aus der Ueberſchwefelblauſäure auch wieder Schwefel, Schwefelcyanſäure und Schwefelkohlenſtoff und außerdem ein neuer, bräunlichgelber Körper, das Xanthenſulfid, $C_{6}\ Az_{4}\ H_{4}\ S_{2}$, welches aus dem Melenſulfid entſteht, indem 1 Atom des letzteren in 2 Atome des erſteren und 1 At. Schwefelkohlenſtoff zerfällt. Bis 160° erfolgt die Zerſetzung der Ueberſchwefelblauſäure vollſtändiger, aber noch nicht gänzlich. Als flüchtige Produkte treten jetzt Schwefelblauſäure, Schwefelkohlenſtoff und Blauſäure auf; Schwefelwaſſerſtoff fehlt auch hier; die rückſtändige Maſſe beſteht neben unzerſetzter Ueberſchwefelcyanſäure und anhängender Schwefelcyanſäure aus Schwefelcyanammonium, Schwefel und einigen neuen Körpern, von denen die einen in Waſſer leicht löslich, ein anderer darin unlöslich iſt. Letzterer beſteht aus $C_{16}\ Az_{12}\ H_{10}\ S_{4}$, iſt dunkelgelb und wird Phajenſulfid genannt. Dieſes iſt kein Zerſetzungsprodukt der Schwefelcyanſäure, ſondern der Ueberſchwefelcyanſäure, von der 6 At. in 1 At. Phajenſulfid, 4 At. Schwefelkohlenſtoff, 1 At. Schwefelwaſſerſtoff und 5 Atom Schwefel zu zerfallen ſcheinen; der Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt ſich aber augenblicklich wieder mit einem Theile Schwefelblauſäure in Schwefelkohlenſtoff und Ammoniak. Bei 170 bis 180° bekommt man dieſelben Produkte, doch bleibt auch hier ein Theil Ueberſchwefelcyanſäure unzerſetzt. Der in Waſſer lösliche Theil des Rückſtandes entſteht jedoch in etwas größerer Menge und außerdem ein neuer unlöslicher Stoff, der vom Phajenſulfid durch Ammoniak, worin dieſes unlöslich iſt, getrennt werden kann. Der in Ammoniak unlösliche Körper iſt ſchmutzigbraun, beſteht aus $C_{20}\ Az_{18}\ H_{14}\ S_{4}$ und hat den Namen Xuthen-

anreihen, obwohl es möglich und ſogar wahrſcheinlich iſt, daß dieſe Verbindungen nicht mehr in die Cyanreihe gehören.

Verbindung von Gay-Luſſac. Man erhält dieſe von Berzelius Flaveanwaſſerſtoffſäure genannte Verbindung durch Vermiſchung von Cyan und Schwefelwaſſerſtoffgas im Verhältniß von 2 Volumen des erſteren auf 3 Volumen des zweiten; ſetzt man zum Gemiſch ein wenig Waſſer, ſo löst ſich alles auf, und beim Verdampfen ſcheiden ſich gelbe Nadeln aus. Die wäſſerige Auflöſung gibt mit Bleiſalzen keinen Niederſchlag. Die rohe Formel dieſer Verbindung iſt

$$C_8\ Az_4\ H_6\ S_3,$$

welche man zerlegen könnte in $2\,Cy_2 + 3\,H_2S$.

Völkel (Ann. d. Ch. u. Pharm. XXXVIII, 314) hat gezeigt, daß man dieſe Verbindung als Allantoïn betrachten könne, worin der Sauerſtoff durch Schwefel erſetzt wäre.

Verbindung von Wöhler. Dieſe von Berzelius Rubeanwaſſerſtoffſäure genannte Verbindung bildet ſich, wenn Schwefelwaſſerſtoffgas in eine alkoholiſche Auflöſung des Cyans geleitet wird. Aus der Auflöſung ſcheiden ſich bald orangerothe Kryſtalle ab.

Dieſe Kryſtalle ſind unlöslich in kaltem Waſſer, wenig löslich in kochendem Waſſer, aber leicht löslich in Alkohol; ſie löſen ſich in der Kälte auch in Alkalien und werden durch

---

ſulfid bekommen. Dieſes entſteht auch direkt aus Ueberſchwefelcyanſäure, indem 9 At. derſelben in 1 At. Xuthenſulfid, 8 At. Schwefelkohlenſtoff, 2 At. Schwefelwaſſerſtoff und 5 At. Schwefel zerfallen. Die in Waſſer löslichen neuen Körper, drei an der Zahl, ſind weiß; der eine beſteht aus $C_{10}\ Az_8\ H_8\ S_2$, der andere aus $C_6\ Az_6\ H_6\ S$ und der dritte aus $C_{40}\ Az_{36}\ H_{36}\ S_9$.

Bis zu 200° erhält man dieſelben flüchtigen Produkte wie zwiſchen 170 und 180°, nur iſt die Menge des Schwefelkohlenſtoffs etwas größer und zuweilen entweicht ein wenig Schwefelwaſſerſtoff. Der braune Rückſtand beſteht wieder aus mehreren Verbindungen, u. a. einer grauweißen, dem Leucenſulfid, welches nebſt etwas Schwefel zurückbleibt, wenn man den Rückſtand bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter Kalilauge behandelt, und aus $C_{12}\ Az_{10}\ H_{10}\ S_2$ beſteht.

Beim Erhitzen der Ueberſchwefelcyanſäure bei 225 bis 300° bekommt man endlich hauptſächlich die nämlichen Zerſetzungsprodukte, welche auch bei der trocknen Deſtillation des Schwefelcyanammoniums entſtehen und ſchon bei dieſem Salze weiter oben beſprochen worden ſind. D. Ueberſ.

Säuren aus dieſer Auflöſung wieder abgeſchieden. Kocht man ſie aber mit concentrirter Kalilauge, ſo werden ſie unter Bildung von Cyankalium, Schwefelkalium und Schwefelcyankalium zerſetzt. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge erhält man daraus Ammoniak, oxalſaures Kali und Schwefelkalium, aber kein Schwefelcyankalium.

Die Unterſuchung dieſer Subſtanz iſt in neuerer Zeit von Völkel wieder vorgenommen worden, der dafür folgende Formel aufſtellt:

$$C_4\,Az_2\,H_2\,S + H_2\,S.$$

Mit Blei kann ſie eine gelbe unauflösliche Verbindung von folgender Conſtitution bilden:

$$C_4\,Az_2\,H_2\,S + Pb\,S.$$

Unterſchwefelcyan. Sous-sulfure de cyanogène.

Laſſaigne, Ann. de Ch. et de Phys. XXXIV, 197; auch Schweigg. Journ. LV, 122; auch Pogg. Annal. XIV, 523.

Dieſe Subſtanz hat Laſſaigne bei der Behandlung des Cyanqueckſilbers mit Mehrfachchlorſchwefel erhalten. Er hat geglaubt, daß ſie aus $4\,Cy_2 + S$ beſtehe, allein ſie ſcheint eine Verbindung von Chlorcyan und Chlorſchwefel zu ſeyn.

Dieſer Körper iſt weiß, feſt, in rhomboïdalen Blättchen kryſtalliſirbar und bei niedriger Temperatur flüchtig. Sein Geruch iſt ſtechend und jenem des Chlorcyans ähnlich.

Durch Waſſer wird dieſe Subſtanz zerſetzt; das Waſſer wird ſauer und färbt die Eiſenoxydſalze roth.

Die Menge des Schwefels, des einzigen Elementes, welches von Laſſaigne bei der Analyſe beſtimmt worden iſt, beträgt darin 24 Procent.

Schwefelhaltige Cyanverbindungen von Zeiſe.

Zeiſe, Schweigg. Journ. XLI, 100 u. 170. Ann. d. Ch. u. Pharm. XLVIII, 95; auch J. f. prakt. Chem. XXX, 292. — Völkel, Pogg. Ann. LXII, 115. LXIII, 99.

Schwefelcyanwaſſerſtoff-Schwefelwaſſerſtoff. Wird nach Zeiſes Angabe 1 Volumen waſſerfreier Alkohol bei

10° mit Ammoniakgas geſättiget, ſodann mit einer Auflöſung von 0,16 Vol. Schwefelkohlenſtoff in 0,4 Vol. Alkohol in einer Flaſche vermiſcht, welche, wohlverſchloſſen und völlig damit angefüllt, bei 15° ſtehen gelaſſen wird, ſo bilden ſich hierbei zwei Produkte, wovon das eine eine Verbindung von Ammoniak mit einer Säure iſt, welche aus Schwefelkohlenſtoff und Schwefelwaſſerſtoff beſteht; dieſes Ammoniakſalz ſetzt ſich nach einigen Stunden kryſtalliniſch ab; die darüberſtehende Flüſſigkeit enthält dann das zweite Ammoniakſalz, welches den Namen Ammoniumſulfocyanhydrat oder Schwefelcyanwaſſerſtoff-Schwefelammonium erhalten hat. Dieſes Salz ſchlägt ſich bei ſtarker Abkühlung kryſtalliniſch nieder, und durch Zerſetzung desſelben mit Chlorwaſſerſtoffſäure erhält man daraus einen ölartigen Körper, welcher vom Waſſer ſchnell zerſetzt wird und deſſen rohe Formel $C_4\ Az_2\ S_3\ H_4$ iſt. Zeiſe betrachtet denſelben als eine Verbindung der Schwefelcyanſäure mit Schwefelwaſſerſtoff, $Cy_2\,H_2\,S_2$, $H_2\,S$. Seine Ammoniakverbindung wird durch Metallſalze zerlegt, wodurch leicht zerſetzbare Verbindungen entſtehen, deren Zuſammenſetzung durch die allgemeine Formel $Cy_2\,H_2\,S_2 + MS$ ausgedrückt werden kann.

Zweifachſchwefelwaſſerſtoff-Schwefelcyan. (Schwefelcyan-Biſulfhydrat.) Vermiſcht man nach Zeiſe die wäſſerige Auflöſung des oben erwähnten Ammoniumſulfocyanhydrats allmählig mit einem Eiſenoxydſalz und Salzſäure, oder noch beſſer mit Chlorwaſſer, ſo erhält man kryſtalliniſche glänzende Flocken, deren rohe Formel $C_4\ Az_2\ S_4\ H_4$ iſt, die ſich aber nach Zeiſe entweder als eine Verbindung von 1 At. Schwefelcyan mit 2 At. Schwefelwaſſerſtoff, $Cy_2\,S_2 + 2\,H_2\,S$, oder als Carboſulfamid, $C_4\,S_4 + Az_2\,H_4$ betrachten laſſen. Friſch bereitet iſt dieſe Verbindung farb- und geruchlos; mit der Zeit riecht ſie ſchwach nach Schwefelwaſſerſtoff. In Waſſer löst ſie ſich wenig; vom kochenden Waſſer aber wird ſie zerſetzt und in Schwefelcyanſäure verwandelt. Leichter wird ſie vom Alkohol und noch leichter vom Aether und Aceton gelöst. Bei 125° fängt ſie ſich zu zerſetzen an. Kalilauge verwandelt ſie in der Wärme in Schwefelkalium und Schwefelcyankalium. Beim Erwärmen mit Waſſer und Bleioxyd gibt

ſie Schwefelblei und Schwefelcyanblei. Schwefelſäure und Salzſäure wirken nicht bedeutend darauf. *)

Mellon.

Liebig, Annal. d. Pharm. X, 1; auch Pogg. Annal. XXXIV, 570. Ann. d. Pharm. XXX, 149. XLIII, 97. L. 337. LIII, 332. LVII, 98. — L. Gmelin, Ann. d. Pharm. XV, 252. — Völkel, Pogg. Annal. LVIII, 151. LXI, 375. LXIII, 106. — Gerhardt, compt. rend. 1844, 1. sém. 158; auch J. f. prakt. Chem. XXXI, 438. compt. rend. XXI, 679.

4227. Dieſe Verbindung ſtellt ein citronengelbes, in Waſſer, Alkohol, verdünnter Salzſäure und Schwefelſäure unauflösliches Pulver dar. Von Salpeterſäure und ätzenden Alkalien wird ſie in andere Produkte verwandelt. In ſtarker Glühhitze wird ſie zerſtört und in 3 Volumen Cyangas und 1 Vol. Stickgas zerlegt. Nach Liebig verbindet ſie ſich mit den Metallen zu Mellonüren, welche, wenn ſie durch eine Säure zerſetzt werden die Mellonwaſſerſtoffſäure ausſcheiden.

Liebig betrachtet alſo, aber wahrſcheinlich mit Unrecht, das Mellon als ein Radikal, welches ſich wie das Cyan verhält. Er drückt die Zuſammenſetzung deſſelben aus durch:

C_{12}	450	39,13
Az_8	700	60,87
	1150	100,00.

*) Nach Völkel laſſen ſich die gelbe ſchwefelhaltige Cyanverbindung von Gay-Luſſac, die orangerothe von Wöhler und beide Cyanverbindungen von Zeiſe wegen ihrer Aehnlichkeit in der Zuſammenſetzung und den Eigenſchaften als Verbindungen eines und deſſelben Radikals, des Urens, welches mit der Blauſäure iſomeriſch iſt und deſſen Oxyd von Berzelius im Harnſtoff mit Ammoniak verbunden angenommen wird, betrachten, nämlich:

Gelber Cyan-Schwefelwaſſerſtoff von Gay-Luſſac: $2(C_4\ Az_2\ H_2, S) + H_2\ S$, Unterſchwefeluren-Schwefelwaſſerſtoffſäure.

Rother Cyan-Schwefelwaſſerſtoff von Wöhler: $C_4\ Az_2\ H_2, S + H_2\ S$, Schwefeluren-Schwefelwaſſerſtoffſäure.

Schwefelcyanwaſſerſtoff-Schwefelwaſſerſtoff: $C_4\ Az_2\ H_2, S_2 + H_2\ S$, Zweifachſchwefeluren-Schwefelwaſſerſtoffſäure.

Schwefelcyan-Biſulfhydrat: $C_4\ Az_2\ H_2, S_3 + H_2\ S$, Dreifachſchwefeluren-Schwefelwaſſerſtoffſäure.

D. Ueberſ.

Dieſe Verbindung wird u. a. durch Deſtillation des ſogenannten Schwefelcyans in der Glühhitze erhalten; es entweicht ein Gemeng von Schwefel und Schwefelkohlenſtoff; und das Mellon bleibt als Rückſtand. Das Schwefelcyanquekſilber liefert beim Erhitzen die nämlichen Produkte wie das Schwefelcyan, nur daß man anſtatt Schwefel Schwefelquekſilber erhält. Das reinſte Mellon hat Liebig bei der Deſtillation des Quekſilbermellonürs bis zu dem Zeitpunkt erhalten, wo von dem ſich entwickelnden Gemenge von Stickgas und Cyangas $\frac{3}{4}$ ſeines Volumens von Kalilauge abſorbirt wurden. *)

Beim Kochen mit Salpeterſäure wird das Mellon in Cyanilſäure verwandelt. In concentrirter Schwefelſäure iſt es in der Wärme völlig löslich und wird durch Waſſer wieder daraus niedergeſchlagen. Seine große Verwandtſchaft zu den Metallen und namentlich zu Kalium iſt bemerkenswerth. Durch Jod wird es nicht zerſetzt und aus ſeiner Verbindung mit Kalium nicht ausgeſchieden, hingegen treibt Mellon aus Jodkalium das Jod vollſtändig aus. Leitet man in eine Auflöſung von Mellonkalium Chlorgas, ſo entſteht ein weißer ſchleimiger Niederſchlag, der beim Auswaſchen nicht chlorfrei erhalten werden kann und ſich in Ammoniak mit gelber Farbe unter Gasentwicklung auflöst. Beim Schmelzen des Mellons mit Kalihydrat erhält man Ammoniak und cyanſaures Kali.

Mellonwaſſerſtoffſäure. Dieſe von L. Gmelin entdeckte Verbindung bildet ſich beim Vermiſchen einer Auflöſung von Mellonkalium mit einer Mineralſäure als weißer Niederſchlag, der aber nach Liebig gewöhnlich noch Kali enthält und ein ſaures Kaliſalz von folgender Formel darſtellt:

$$3\,C_{12}\,Az_8 + \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Kl. \end{matrix}\right.$$

Dieſe Verbindung iſt im trocknen Zuſtande weiß, abfärbend wie Kreide, in kaltem Waſſer ſehr wenig, etwas leichter in

*) Der Umſtand, daß das Mellon auf verſchiedene Weiſe entſtehen kann, macht es erklärlich, daß, wie dieß namentlich Völkel gefunden hat, der auf verſchiedene Art dargeſtellte Körper auch Verſchiedenheiten ſowohl in ſeinen Eigenſchaften, wie auch in ſeiner Zuſammenſetzung zeigt. Das von Völkel unterſuchte Mellon hat immer Waſſerſtoff und manchmal auch noch Sauerſtoff enthalten.

D. Ueberſ.

ſiedendem Waſſer löslich; die Auflöſung röthet ſtark Lackmus. Von Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen wird ſie nicht gelöst. Sie vermag mehrere organiſche Säuren aus ihren Kaliſalzen auszutreiben; aus Jodkalium entwickelt ſie Jodwaſſerſtoffſäure. In der Hitze zerfällt ſie in Blauſäure, Cyangas, Stickgas und Cyankalium. Durch längere Einwirkung von Mineralſäuren in der Hitze wird ſie vollſtändig zerſetzt und zum Theil in ein Ammoniakſalz verwandelt.

4228. Mellonüre. Von den Verbindungen des Mellons mit Metallen ſind folgende näher unterſucht worden.

Mellonkalium. Dieſes Salz bildet ſich als Nebenprodukt bei der Darſtellung des Schwefelcyankaliums; es bleibt hier größtentheils in dem vom kalten Waſſer nicht gelösten Rückſtande, aus welchem es durch kochendes Waſſer ausgezogen werden kann. Es bildet ſich ferner beim Zuſammenſchmelzen von 5 Theilen Antimonbutter und 8 Theilen Schwefelcyankalium oder beim Glühen von Kupferſchwefelcyanür mit Schwefelcyankalium und etwas kohlenſaurem Kali, endlich beim Eintragen von Melam oder Mellon in ſchmelzendes Schwefelcyankalium.

Nach Liebig verfährt man am Beſten auf folgende Weiſe: Man bringt Schwefelcyankalium in einer Retorte bei mäßiger Glühhitze zum Schmelzen und trägt dann ein gleiches Gewicht ſcharfgetrockneten Melams oder vielmehr des Rückſtandes von der Deſtillation des Schwefelcyanammoniums ein. Dieſes Gemenge wird ſo lange geſchmolzen, bis ſich kein Ammoniak, Schwefelkohlenſtoff oder Schwefelwaſſerſtoff mehr entwickelt. Wird die gutgefloſſene Maſſe nach beendigter Zerſetzung in ſiedendem Waſſer gelöst und die Auflöſung mit Alkohol gemiſcht, ſo geſteht ſie zu einem Brei feiner Kryſtalle von Mellonkalium, welcher durch Auswaſchen mit Weingeiſt von allem Schwefelcyankalium befreit, aufs neue in Waſſer gelöst und mit Thierkohle behandelt werden muß, um das Mellonkalium in einer neuen Kryſtalliſation blendend weiß zu erhalten. Bisweilen iſt dem Mellonkalium eine kleine Menge einer eigenthümlichen ſchwefelhaltigen Kaliumverbindung beigemengt, von der man es durch Eſſigſäure, welche die ſchwefelhaltige Kaliumverbindung in dicken

gallertartigen Flocken präcipitirt, aber das Mellonkalium nicht verändert, befreien kann.

Das Mellonkalium löſt ſich ſchwer in kaltem, leichter in heißem Waſſer. Aus ſeiner in der Wärme geſättigten Löſung kryſtalliſirt es beim langſamen Erkalten in feinen, farbloſen, concentriſch gruppirten Nadeln, die zu einer breiartigen Maſſe geſtehen. Die Kryſtalle enthalten 25, 38 Proc. Kryſtallwaſſer und ſind in Alkohol unlöslich, ſo zwar, daß eine wäſſerige Löſung, mit Alkohol gemiſcht, ſich augenblicklich trübt. Aus einer ſiedend heißen Miſchung von gleichen Theilen Weingeiſt und Waſſer kryſtalliſirt das Mellonkalium beſonders ſchön. An der Luft verwittert es; die ſeidenartig ausſehenden Nadeln werden weiß und glanzlos. Bei 120° verliert es $\frac{4}{5}$ Kryſtallwaſſer, nach dem Schmelzen oder bei 150° getrocknet, wird es waſſerfrei. Es beſitzt einen ſehr bitteren Geſchmack. Das geſchmolzene Salz erſtarrt beim Erkalten zu einer undurchſichtigen, kryſtalliniſchen Maſſe, die ſich ſtark zuſammen zieht, ſo daß ſich Höhlungen bilden, welche mit Kryſtallnadeln ausgefüllt ſind. In verſchloſſenen Gefäßen über ſeinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, entwickelt das Mellonkalium Stickgas und Cyangas und hinterläßt Cyankalium. Beim Schmelzen an der Luft oxydirt es ſich, wobei vorzüglich zwei Produkte, nämlich cyanſaures Kali und ein ſchwerer lösliches Kaliſalz entſtehen. Platingefäße werden durch ſchmelzendes Mellonkalium ſehr ſtark angegriffen. Das kryſtalliſirte Salz hat nach Liebig zur Formel:

$$C_{12}\,Az_8,\ Kl + 5\ H_2\,O.$$

Setzt man zu einer concentrirten warmen Auflöſung des Mellonkaliums ſo lange verdünnte Salzſäure, als der ſich bildende Niederſchlag von oben beſchriebener kaliumhaltiger Mellonwaſſerſtoffſäure wieder aufgelöst wird, ſo kryſtalliſirt beim Erkalten in feinen Blättchen ein ſaures Salz heraus, welches 22 Proc. Kalium enthält.

Mellonnatrium. Man erhält es am Beſten durch Behandlung von Mellonbaryum mit kohlenſaurem Natron; es kryſtalliſirt in waſſerhaltigen, weißen, ſeidenartig glänzenden Nadeln, welche unlöslich in Alkohol, ziemlich löslich in Waſſer ſind.

Mellonammonium. Durch wechſelſeitige Zerſetzung von Mellonbaryum und kohlenſaurem Ammoniak erhält man dieſes waſſerhaltige, in Alkohol unlösliche und in ſeiner Form vom Mellonkalium nicht zu unterſcheidende Salz, welches in der Hitze in Ammoniak, Blauſäure, Cyan und Stickſtoff zerlegt wird.

Mellonbaryum. Es entſteht beim Vermiſchen von Mellonkalium- und Chlorbaryum-Löſung als dicker, weißer, in vielem ſiedenden Waſſer vollkommen löslicher Niederſchlag. Beim Erkalten der geſättigten Löſung kryſtalliſirt es in durchſichtigen kurzen Nadeln heraus, welche 6 Atome Waſſer enthalten, wovon 5 At. bei 130° entweichen.

Mellonſtrontium. Es wird wie das Mellonbaryum erhalten, von welchem es ſich durch ſeine größere Löslichkeit in Waſſer unterſcheidet. Seine heiß geſättigte Auflöſung erſtarrt zu einem Brei von feinen Nadeln.

Melloncalcium. Durch gegenſeitige Zerſetzung von Mellonkalium und Chlorcalcium erhält man einen dicken weißen Niederſchlag, der in der Wärme noch löslicher iſt wie Mellonſtrontium und ebenſo leicht kryſtalliſirt. Die Kryſtalle enthalten 4 Atome Waſſer, wovon 3 Atome bei 120° entweichen.

Mellonmagneſium. Dieſe Verbindung iſt noch löslicher als das Kalkſalz und ſcheidet ſich nach dem Vermiſchen von Bitterſalzlöſung mit Mellonkaliumlöſung in feinen weißen, verfilzten Nadeln ab.

Mellonblei. Es entſteht durch Zerſetzung des Mellonkaliums mit ſalpeterſaurem Bleioxyd als weißer Niederſchlag, der im lufttrocknen Zuſtande 5 Atome Waſſer enthält, wovon bei 100° 3 At. und im Chlorcalciumbade 4 At. weggehen.

Mellonkupfer. Man erhält es aus Kupfervitriol und Mellonkalium in Geſtalt eines ſchön papageigrünen Niederſchlages, der in kochendem Waſſer nur wenig löslich iſt. Es enthält ebenfalls 5 Atome Waſſer, wovon es bei 120°, indem es ſchwarz wird, 4 At. verliert.

Mellonqueckſilber. Durch Fällung einer Auflöſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul mit Mellonkalium erhält man einen flockigen Niederſchlag, welcher nach Liebig aus einem Gemeng von Queckſilbermellonür und Mellonwaſſerſtoff-

ſäure beſteht und beim Erhitzen metalliſches Queckſilber abgiebt, indem das Mellonür in Mellonid übergeht.

Miſcht man eine Auflöſung von Queckſilberchlorid mit Mellonkalium in der Kälte, ſo entſteht ein dicker Niederſchlag, der in der Wärme ſein Anſehen ändert. Die Miſchung wird milchig, und es ſchlägt ſich allmählig, ohne daß ſich die Flüſſigkeit klärt, ein ſehr feines weißes Pulver zu Boden, welches Kalium enthält. Werden beide Auflöſungen kochend vermiſcht, ſo bleibt die Miſchung einige Minuten klar; beim Erkalten trübt ſie ſich, und man erhält einen kaliumfreien Niederſchlag, deſſen Queckſilbergehalt beim Waſchen abnimmt.

Mellonſilber ſtellt einen weißen gallertartigen Niederſchlag dar, der nach Liebig bei 120° waſſerfrei iſt.

Schwefelſaures Manganoxydul wird durch Mellonkalium weiß gallertartig, Kupferchlorür hochgelb, Kobaltoxydlöſung pfirſichblüthroth, Eiſenoxydlöſung dunkelgelb, Eiſenoxydulſalzlöſung weiß mit einem Stich ins Grünliche, Chromoxydlöſung grün, Brechweinſtein weiß gefällt; dieſe Niederſchläge ſind ſchwer in Waſſer löslich.

4229. Nach neuen Beobachtungen von Gerhardt ſoll das Mellon nicht die Rolle eines Radikals, wie dieß Liebig annimmt, ſpielen. Es ſoll ſich in Kalilauge auflöſen, indem es die Elemente des Waſſers bindet und ſich in Mellonſäure verwandelt, welche aus der Auflöſung durch Eſſigſäure in weißen Flocken präcipitirt werde, die getrocknet Sauerſtoff enthalten. Die Umwandlung des Mellons in Mellonſäure ſoll nach Gerhardt auf ähnliche Weiſe vor ſich gehen, wie die des Kamphers in die Kampholſäure von Delalande.

Die Mellonſäure oder Gmelins Hydromellonſäure hätte alſo zur Formel:

$$C_{12}\ Ag_8\ H_4\ O_2,$$

und das Mellonblei, oder vielmehr mellonſaure Bleioxyd:

$$C_{12}\ Az_8\ H_2\ Pb\ O_2.$$

XIX. Kapitel.

Harnſäure und daraus entſtehende Verbindungen.

4230. Die Harnſäure iſt, nachdem ſie vom Doctor Prout analyſirt worden, in den Händen Wöhlers und Liebigs der Ausgangspunkt einer Menge intereſſanter Verbindungen geworden, über welche wir, bevor wir ſie näher betrachten, eine ſummariſche Ueberſicht geben wollen. Auf dieſe Weiſe kann man die oft ſehr complicirten Beziehungen beſſer erkennen, welche zwiſchen dieſen Körpern ſtattfinden.

Der Harnſtoff, $C_4\,Az_4\,H_8\,O_2$, iſt eine ſchwache Baſis, die bei den Reactionen dieſer verſchiedenen Körper beſtändig auftritt. Er verbindet ſich mit den Säuren, wie das Ammoniak, nur durch Zutritt von 1 Aequivalent Waſſer.

Die Oxalurſäure, $C_4\,Az_4\,H_8\,O_2,\ C_8\,O_6$, die wir weiter unten als eines der Produkte fortgeſchrittener Oxydation der Harnſäure kennen lernen werden, kann man, wie man ſieht, als eine Verbindung von 1 Aequivalent Harnſtoff und 2 Aeq. waſſerfreier Oxalſäure betrachten. Man könnte ſich ihre Bildung aus doppeltoxalſaurem Ammoniak durch Austritt von 2 Aeq. Waſſer aus dieſem vorſtellen.

Die Cyanoxalſäure, $\frac{C_4\,O_2}{C_4\,Az_2}$, wäre Oxalſäure, worin 1 Aeq. Sauerſtoff durch 1 Aeq. Cyan erſetzt iſt. Dieſer Körper iſt nicht iſolirt worden.

Die Harnſäure, $C_4\,Az_4\,H_8\,O_2,\ \frac{C_8\,O_4}{C_8\,Az_4}$ würde der Oxalurſäure entſprechen, die 2 Aeq. Oxalſäure wären darin durch 2 Aeq. Cyanoxalſäure erſetzt.

Die Formel der Harnſäure wird alſo ausgedrückt durch C_{20} Az_8 H_8 O_6. Wir wollen ſie wegen der Bequemlichkeit für folgende Berechnungen verdoppeln und die Zuſammenſetzung der Harnſäure ausdrücken durch C_{40} Az_{16} H_{16} O_{12}.

Das Xanthicoxyd, C_{40} Az_{16} H_{16} O_8, wäre demnach Harnſäure mit weniger Sauerſtoff; die Exiſtenz dieſes Körpers ſtimmt mit der für die Harnſäure angenommenen rationellen Formel nicht gut überein; beſſer iſt es, die Harnſäure und das Xanthicoxyd als verſchiedene Oxydationsſtufen eines gemeinſchaftlichen Radikals zu betrachten:

C_{40} Az_{16} H_{16} Radikal.
C_{40} Az_{16} H_{16} O_8 Xanthicoxyd.
C_{40} Az_{16} H_{16} O_{12} Harnſäure.

Das Allantoïn, C_{24} Az_{12} H_{18} O_9, paßt hingegen ſehr gut zur obigen rationellen Formel der Harnſäure, denn es ſtellt Harnſäure dar, welche 2 Aeq. Cyanoxalſäure verloren und dafür 1 Aeq. Waſſer aufgenommen hat. C_{40} Az_{16} H_{16} O_{12} — C_{16} Az_4 O_4 + H_2 O = C_{24} Az_{12} H_{18} O_9. Das Allantoïn würde alſo die Beſtandtheile von 2 Aeq. Cyanoxalſäure, 2 Aeq. Harnſtoff und 1 Aeq. Waſſer enthalten.

Die Allanturſäure, C_{20} Az_8 H_{10} O_7, würde ebenfalls die rationelle Formel der Harnſäure beſtätigen, denn ſie wäre Allantoïn, welches 1 Aeq. Harnſtoff verloren und 2 Aeq. Waſſer gebunden hätte, nämlich C_{24} Az_{12} H_{18} O_9 — C_4 Az_4 H_8 O_2 + H_4 O_2 = C_{20} Az_8 H_{14} O_9, d. h. Allanturſäurehydrat.

Das Murexid, C_{20} Az_8 H_{10} O_7, könnte man als einen mit der waſſerfreien Allanturſäure iſomeriſchen Stoff betrachten.

Das Alloxan, C_{16} Az_4 H_8 O_{10}, läßt ſich von der Allanturſäure ableiten, wenn man annimmt, daß dieſe unter Aufnahme von 3 Aeq. Waſſer und 2 Aeq. Sauerſtoff das zweite Aequivalent Harnſtoff verloren hat. Im Alloxan bleibt alſo die Gruppe C_{16} Az_4 O_4, welche die waſſerfreie Cyanoxalſäure conſtituirt. Denkt man ſich H_8 O_4 hinzu, ſo wäre es Cyanoxalſäurehydrat, allein der Zutritt von O_2 bringt den Körper zu einem andern Typus.

Die Alloxanſäure, C_{16} Az_4 H_8 O_{10}, iſt offenbar nur eine iſomeriſche Modifikation des Alloxans.

Das Alloxantin, $C_{16}\ Az_4\ H_8\ O_{10},\ H_2$, kann als ein wahrer Alloxanwaſſerſtoff betrachtet werden. Bei dieſer Annahme käme das Alloxan unter die Körper, welche die Rolle eines Radikals zu ſpielen fähig und nach Art des Sauerſtoffs zu funktioniren geeignet ſind.

Die Thionurſäure, $C_{16}\ Az_4\ H_8\ O_{10},\ 2\,SO_2,\ Az_2\ H_6$, ſcheint obige Anſicht beſtätigen zu können, denn es figurirt darin die ſchweflige Säure, deren Beſtreben man kennt, ſich des Sauerſtoffs oder analoger Körper zur Bildung neuer Säuren zu bemächtigen.

Auch könnte man dieſen Körper aus Schwefelſäure und Uramil oder einem mit dieſem iſomeren Körper beſtehend ſich denken.

Die Mykomelinſäure, $C_{16}\ Az_8\ H_{10}\ O_5$, wäre Alloxan, welches 5 Aeq. Waſſer verloren und 2 Aeq. Ammoniak aufgenommen hat.

$$C_{16}\ Az_4\ H_8\ O_{10} + Az_4\ H_{12} = C_{16}\ Az_8\ H_{10}\ O_5 + H_{10}\ O_5.$$

Die Mesoxalſäure, $C_6\ H_4\ O_6$ oder $C_{12}\ H_8\ O_{12}$ kann aus Alloxan durch Austritt von 1 Aeq. Harnſtoff und Bindung von 4 Aeq. Waſſer entſtehend gedacht werden.

$$C_{16}\ Az_4\ H_8\ O_{10} + H_8\ O_4 = C_{12}\ H_8\ O_{12} + C_4\ Az_4\ H_8\ O_2.$$

Das Uramil, $C_{16}\ Az_6\ H_{10}\ O_6$, entſteht aus der Thionurſäure; man braucht bloß die Formeln beider Körper mit einander zu vergleichen, um zu ſehen, daß die Thionurſäure $2\,SO_3,\ H_2\,O$ verliert, um zu Uramil zu werden.

Die Uramilſäure, $C_{32}\ Az_{10}\ H_{20}\ O_{15}$ entſteht ihrerſeits aus dem Uramil; verdoppelt man die Formel des letzteren, ſetzt 3 Aeq. Waſſer hinzu und zieht 1 Aeq. Ammoniak ab, ſo erhält man

$$C_{32}\ Az_{12}\ H_{20}\ O_{12} + H_6\ O_3 - Az_2\ H_6 = C_{32}\ Az_{10}\ H_{20}\ O_{15}.$$

Die Dialurſäure endlich, die zu den gut beſtimmten Verbindungen dieſer Reihe gehört, kann aus dem Alloxan durch Reduction deſſelben entſtehen. Es enthält nämlich $C_{16}\ Az_4\ H_8\ O_8$ und kann als Alloxan betrachtet werden, welches 2 Aeq. Sauerſtoff verloren hat.

Die Parabanſäure, $C_{12}\ Az_4\ H_4\ O_6$, wäre Alloxan, welches unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerſtoff 2 Aeq. Kohlenſäure und 2 Aeq. Waſſer verloren hat.

Die Parabanſäure verwandelt ſich unter Aufnahme von 2 Aeq. Waſſer durch den Einfluß der Alkalien unmittelbar in Oxalurſäure $C_{12}\ Az_4 H_8 O_8$.

Zerlegt man die Formeln dieſer beiden Säuren:

$C_4\ Az_4\ H_8\ O_2,\ C_8\ O_6$ Oxalurſäure,

$C_4\ Az_4\ H_4\ O_2,\ C_8\ O_4$ Parabanſäure,

ſo ſieht man leicht, daß wenn die erſtere die Beſtandtheile von Harnſtoff und Oxalſäure enthält, die zweite keinen Harnſtoff mehr enthalten kann, ſondern eine dem Radikal der Ameiſenſäure analoge und mit dem Kohlenoxyd iſomere Verbindung.

Man kann ſich übrigens eine richtige Vorſtellung von dieſen Körpern machen, wenn man ſchreibt:

Doppeltoxalſaurer Harnſtoff . $C_{12}\ Az_4\ H_{12}\ O_{10} - H_4\ O_2 =$
Oxalurſäure . . . . $C_{12}\ Az_4\ H_8\ O_8 - H_4\ O_2 =$
Parabanſäure. . . . . . . $C_{12}\ Az_4\ H_4\ O_6$.

Und der Analogie halber:

Doppeltcyanoxalſaurer Harnſtoff $C_{20}\ Az_8\ H_{12}\ O_8 - H_2 O =$
Allanturſäure . . . . $C_{20}\ Az_8\ H_{10}\ O_7 - H_2 O =$
Harnſäure . . . . $C_{20}\ Az_8\ H_8\ O_6$.

Wir bemerken ausdrücklich, daß wir bei dieſem kurzen Ueberblick Gleichungen unberückſichtiget gelaſſen haben, welche ſonderbare und wichtige Beziehungen zwiſchen dieſen verſchiedenen Körpern erklären; man findet aber dieſelben in den folgenden Artikeln entwickelt.

Harnſäure. Acide urique.

Scheele, Opusc. II, 73; auch Crell n. Entdeck. III, 227. — Bergmann, Opusc. IV, 387; auch Crell n. Entdeck. III, 232. — Pearſon, Scher. J. I, 48. — Fourcroy u. Vauquelin, Ann. de Chim. XXVII, 221; XXXI, 48; Ann. du Mus. I, 96. — Reinecke, Crells Ann. 1800, II, 12 u. 94. — Guyton-Morveau, Ann. de Chim. XXVII, 247; auch Crells Ann. 1800, II, 148. — William Henry, Thoms. Annal. II, 57. — Gay-Luſſac, Ann. de Chim. XCVI, 53; auch Schweigg. J. XVI, 84; auch Trommsd. J. XXV, No. 2, 298. — Bérard, Ann. de Chim. et de Phys. V, 295. — Brugnatelli, Brugn. Giorn. XI, 38 u. 117; XIII, 464. — Prout, Schweigg. J. XXVIII, 182. Ann. de Ch. et de Phys. XI, 48. Thoms. Ann. XIV, 363. —

Vauquelin, J. de Phys. LXXXVIII, 456. Mém. du Mus. VII, 253. — Braconnot, Ann. de Chim. et de Phys. XVII, 392; auch Schweigg. J. XXXIII, 263. — Wetzlar, Beitr. zur Kenntn. d. menſchl. Harns. Frankfurt, 1821, 69; auch Schweigg. J. XXXIII, 264. — Döbereiner, Gilb. Annal. LXXIV, 418. — Coindet, Schweigg. J. XLIV, 353. — Kodweiß, Pogg. Annal. XIX, 1. — Liebig, Ann. d. Pharm. V, 288; X, 47. — Göbel, Schweigg. J. LVIII, 475. — Wöhler u. Liebig, Ann. d. Pharm. XXIV, 241. — Fritſche, J. f. prakt. Chem. XIV, 237 u. 243; XVII, 56. — Gregory, Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIII, 334. — Lipowitz, Ann. d. Chem. u. Ph. XXXVIII, 348 u. 356. — Benſch, Ann. d. Chem. u. Pharm. LIV, 189. — Heintz, Ann. d. Chem. u. Pharm. LV, 45.

4231. Die Harnſäure iſt von Scheele entdeckt und Blaſenſteinſäure, Acidum lithiacum genannt worden.

Ihre Zuſammenſetzung wird nach Wöhler und Liebig ausgedrückt durch die Formel

$$C_{20}\ H_8\ Az_8\ O_6,$$

welche gibt:

C_{20}	764,35	36,00
H_8	49,92	2,36
Az_8	708,16	33,37
O_6	600,00	28,27
	2122,43	100,00.

Die Harnſäure macht einen Beſtandtheil der Harnſecretion einer großen Zahl Thiere aus. Im normalen Zuſtande findet man ſie immer in geringer Menge im menſchlichen Harn, aus welchem ſie ſich gewöhnlich in gelben oder röthlichen Kryſtällchen ausſcheidet, wenn der Harn mit einer ſtärkeren Säure vermiſcht wird. Bei vielen Krankheiten ſetzt ſich im erkaltenden Harn ein amorphes, gelblich-, braun- oder röthlich gefärbtes Pulver ab, welches aus harnſauren Salzen beſteht.

Eine vermehte Bildung der Harnſäure veranlaßt in den Nieren oder in der Harnblaſe wegen der geringen Löslichkeit dieſer Säure die Bildung von Nieren- und Blaſenſteinen, worin ſie ſich entweder im freien Zuſtande, oder, was ſeltener iſt, mit Ammoniak und anderen Baſen verbunden findet. Beinahe alle Nierenſteine beim Menſchen beſtehen ausſchließlich aus Harnſäure. Daſſelbe iſt der Fall mit dem Kern der Blaſenſteine.

Dieſe erſten Ablagerungen werden aber Attractions-Mittelpunkte, um welche ſich ihrerſeits phosphorſaure Erden und verſchiedene im Urin enthaltene oder durch doppelte Zerſetzung darin ſich bildende Mineralſalze oder Salze mit mineraliſcher Baſis anlagern.

In Verbindung mit Natron bildet die Harnſäure jene Concretionen, welche ſich in den Gelenken Gichtkranker ablagern; die Gegenwart der Harnſäure in dieſen Concretionen iſt von Wollaſton aufgefunden worden.

Die Harnſäure wird alſo vom Menſchen abgeſondert; aber in viel größerer Menge tritt ſie bei den Vögeln, Schlangen, Eidechſen, Schnecken und Inſekten auf.

Die weiße Subſtanz, welche die Excremente der Vögel darſtellt, beſteht zum großen Theil aus Harnſäure. So iſt das Guano, welches man auf der Oberfläche mehrerer Inſeln der Südſee findet und als Dünger verſendet wird, ſo zu ſagen nur harnſaures Ammoniak, welches von den Excrementen der Vögel herrührt.

Der weiße kothige Harn der Schlangen enthält eine beträchtliche Menge Harnſäure. Brugnatelli hat dieſe Säure auch in den Excrementen der Seidenwürmer und Robiquet in den Canthariden aufgefunden.

Das Studium der Harnſäure iſt demnach in phyſiologiſcher Beziehung wichtig. Man muß dieſe Säure als ein Verbrennungsprodukt betrachten, welches minder vorgerückt iſt als der Harnſtoff, der, wie man weiß, eines der letzten Produkte der Verbrennung aſſimilirbarer ſtickſtoffhaltiger Stoffe darſtellt, da er, ſo zu ſagen, beinahe aus Kohlenſäure und Ammoniak beſteht. Es iſt alſo zu erwarten, daß man die Harnſäure beſonders bei den kaltblütigen Thieren auftreten ſieht, d. h. bei jenen, welche in einer beſtimmten Zeit viel weniger Wärme als die warmblütigen Thiere entwickeln. Indeſſen kann bei letzteren die Harnſäure durch den Einfluß zu reichlicher ſtickſtoffhaltiger Nahrung und bei Mangel an Bewegung ſich bilden, mit einem Worte, unter allen Bedingungen, wo die Menge des in einer beſtimmten Zeit und für die gleiche Menge genoſſener Nahrungsmittel verbrannten Kohlenſtoffs ſich vermindert.

Die ſo eben angeführten Wirkungen gehen häufig unter unſeren Augen beim Menſchen vor. Eine geſcheidte Therapie

hatte ſogar das Verhalten vorgeſchrieben, um die Gefahr einer übermäßigen Harnſäure-Bildung zu bekämpfen, bevor die vernünftige Anwendung der Chemie auf die Phyſiologie dieſe Erſcheinungen aufgeklärt hat. Die Vorſchriften der Aerzte beſtehen nämlich in körperlicher Bewegung, Diät und im Gebrauche kohlenſaurer Alkalien.

Unter dem Einfluße unzureichender Koſt und in Folge übermäßiger Bewegung, z. B. ſtarker Märſche hat man nämlich verkehrte ſehr merkwürdige Erſcheinungen beobachtet. Es hört nicht nur die Bildung der Harnſäure auf, ſondern der gewöhnlich ſaure Harn wird dann auch alkaliſch.

Die Thatſache, daß die Excremente der Vögel, welche Thiere eine ſehr hohe Eigenwärme haben, ſo reich an Harnſäure ſind, könnte beim erſten Anblick im Widerſpruche mit den vorhin ausgeſprochenen Grundſätzen ſtehen; allein man wird ſich dieſe ſcheinbare Anomalie erklären können, wenn man bedenkt, daß das Blut der Vögel verhältnißmäßig viel mehr feſte, zur Verbrennung beſtimmte Stoffe mit ſich führt, als das Blut der meiſten Säugethiere.

4232. Die Harnſäure kann ſehr leicht aus den menſchlichen Blaſenſteinen oder aus Schlangenexcrementen gewonnen werden; man braucht dieſe vorher zerriebenen Stoffe nur in der Wärme mit ſchwacher Kali- oder Natronlauge zu behandeln; die filtrirte Flüſſigkeit liefert einen Niederſchlag von Harnſäure, wenn man ſie mit einem Ueberſchuß von Salzſäure vermiſcht. Die Harnſäure fällt anfangs als Flocken heraus, die ſich hierauf allmählig zuſammenziehen und das Anſehen kleiner glänzender Blättchen bekommen. Will man ſie ganz rein haben, ſo iſt es am beſten, zuerſt kryſtalliſirtes harnſaures Kali darzuſtellen und aus der kochenden und geſättigten Löſung des Kaliſalzes mittelſt Salzſäure die Harnſäure zu präcipitiren, welche hierauf ausgewaſchen und getrocknet wird. *)

*) Reine Harnſäure kann man auch auf die Weiſe zweckmäßig darſtellen, daß man in die alkaliſche Auflöſung der rohen Harnſäure ſo lange einen ſtarken Strom von Kohlenſäure leitet, bis die Flüſſigkeit faſt neutral reagirt, wodurch beinahe alle Harnſäure als ſaures harnſaures Kali präcipitirt wird. Dieſes wird ausgewaſchen, in verdünnter Kalilauge aufgelöst und die Löſung heiß in verdünnte Salzſäure gegoſſen, wodurch die reine Harnſäure herausfällt. D. Ueberſ.

Will man die Harnſäure aus den Vögel-Excrementen, z. B. aus Taubenmiſt, worin ſie von anderen Stoffen begleitet iſt, gewinnen, ſo wendet man in dieſem Falle Borax als Auflöſungsmittel an, weil dadurch beinahe alle fremden Stoffe unaufgelöst bleiben.

Die reine Harnſäure iſt feſt, weiß, geruch- und geſchmacklos; ſie kryſtalliſirt in atlasartigen Schüppchen, welche bei 100° nichts vom Gewicht verlieren.

Fritſche hat in neuerer Zeit beobachtet, daß die Harnſäure auch mit Kryſtallwaſſer kryſtalliſiren könne. Vermiſcht man die Auflöſung von harnſaurem Alkali mit einer Säure und ſtellt die Miſchung an einen kalten Ort, ſo ſcheidet ſich die Harnſäure in weißen ſchuppenförmigen Kryſtallen von einigen Millimetern Länge aus. Dieſe Kryſtalle verlieren bei gewöhnlicher Temperatur ſchnell ihr Waſſer, und dieſer Verluſt entſpricht 2 Atomen oder 17,5 Procent.

Die Harnſäure ſpielt die Rolle einer ſehr ſchwachen Säure.

Zur Auflöſung bedarf die Harnſäure bei einer Temperatur von 20° 14000 bis 15000 Theile und in der Kochhitze 1800 bis 1900 Theile Waſſers; die Auflöſung röthet kaum das Lackmus, beim Erkalten ſcheidet ſich die Säure daraus in Form kryſtalliniſcher Blättchen aus. Alkohol löst nicht die geringſte Spur Harnſäure auf. Von concentrirter Schwefelſäure wird ſie gelöst und beim Verdünnen der Flüſſigkeit mit Waſſer wieder abgeſchieden.

Läßt man auf Harnſäure Salpeterſäure einwirken, ſo löst ſie ſich darin unter Aufbrauſen auf und verwandelt ſich in zahlreiche und zuſammengeſetzte Produkte, welche nach dem Grad der Concentration der Säure und mit der Temperatur wechſeln und die wir weiter unten beſchreiben werden. Wird die von der Einwirkung der Salpeterſäure auf Harnſäure erhaltene Flüſſigkeit concentrirt, ſo erhält ſie die Eigenſchaft, bei der Behandlung mit Ammoniak eine purpurrothe Farbe anzunehmen. Dieſe Reaction iſt ganz charakteriſtiſch, weßhalb man ſie benützt, wenn man die Gegenwart der Harnſäure erkennen will. Wir begnügen uns gegenwärtig, dieſe Erſcheinung bloß anzuführen, werden aber auf die unter dieſem Umſtande ſtattfindenden chemiſchen Reactionen zurückkommen.

Setzt man die Harnſäure mit ein wenig Waſſer in einer vor der Lampe zugeſchmolzenen Glasröhre einer Temperatur von 100° aus, ſo wird ſie flüſſig; beim Erkalten geſteht dieſe Flüſſigkeit zu einer gelblichen gallertartigen Maſſe, welche nach dem Herausnehmen aus der Röhre ſich in kaltem und heißem Waſſer löst. Die fixen Alkalien entwickeln daraus Ammoniak und Säuren bringen in der Auflöſung einen gallertartigen Niederſchlag hervor; wird ſie mit Salpeterſäure behandelt, ſo gibt ſie bei Berührung mit Ammoniak dieſelbe purpurrothe Färbung wie die Harnſäure.

Wird die Harnſäure in einer gläſernen Retorte der trockenen Deſtillation unterworfen, ſo zerſetzt ſie ſich, wobei aber kein flüſſiger Stoff in die Vorlage übergeht. Die Menge der entweichenden Gaſe iſt nicht groß, ebenſo jene des kohligen Rükſtandes, der in der Retorte bleibt; es wird ein deutlicher Geruch nach Blauſäure wahrgenommen. Das ſich bildende gelbliche Sublimat iſt zum großen Theil kryſtalliniſch und beſteht aus Harnſtoff, deſſen Gegenwart von ſich entwickelndem cyanſaurem Ammoniak herrührt, aus kohlenſaurem Ammoniak und aus Cyamelid oder unlöslicher Cyanurſäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert die Harnſäure kohlenſaures Kali, cyanſaures Kali und Cyankalium.

Aber alle ſo eben aufgezählten Reactionen ſind das Reſultat einer ziemlich vorgeſchrittenen Zerſetzung der Harnſäure. Wir wollen nun eine wichtige Reaction betrachten, die unter dem Einfluſſe wenig kräftiger oxydirender Kräfte ſtatt findet und welche geeignet iſt, einſt ein ſehr helles Licht über die Conſtitution der Harnſäure ſelbſt zu verbeiten.

4233. Rührt man Harnſäure mit Waſſer zu einem dünnen Brei an und erhitzt dieſen unter allmähligem Zuſatz von ſehr fein zerriebenem braunem Bleihyperoxyd zum Kochen, ſo entwickelt ſich unter Aufbrauſen Kohlenſäure, die Maſſe verdickt ſich und die Farbe des Hyperoxydes verſchwindet. Läßt man die Reaction unter Zuſatz von Waſſer und braunem Oxyd ſo lange fortdauern, bis dieſes ſeine Farbe nicht mehr verändert, und filtrirt dann die Flüſſigkeit, ſo ſetzen ſich beim Erkalten weiße Kryſtalle ab, die aus Allantoïn oder derſelben Subſtanz beſtehen, welche Vauquelin in der Allantoïs-Flüſſigkeit der Kühe gefun-

den hat. Durch weitere Concentration der von dieſen Kryſtallen abgegoſſenen Flüſſigkeit erhält man eine neue Quantität derſelben. Dampft man die letzte Mutterlauge, aus der ſich das Allantoïn ausgeſchieden hat, noch weiter ein, ſo kryſtalliſirt Harnſtoff heraus; das entſtandene weiße Bleiſalz endlich iſt nichts anderes als oxalſaures Bleioxyd. Nach der von Wöhler und Liebig gemachten Analyſe des Allantoïns und der Beſtimmung ſeiner Sättigungscapacität kann die ſtattfindende Reaction leicht erklärt werden, wenn man annimmt, daß der Harnſtoff in der Harnſäure präexiſtirt.

Wenn von 1 Aeq. Harnſäure	$C_{20}\ Az_8\ H_8\ O_6$
1 Aeq. Harnſtoff abgezogen wird . . .	$C_4\ Az_4\ H_4\ O_2$,
ſo bleiben	$C_{16}\ Az_4\ \ O_4$.

Dieß ſind aber die Elemente von 2 Aeq. Cyan und 2 Aeq. des Oxalſäure-Radikals. Dieſe Verbindung, welche im freien Zuſtande nicht beſtehen kann, liefert unter Einfluß des Sauerſtoffes und des Waſſers Oxalſäure und Allantoïn, wie folgende Gleichung zeigt:

$$(C_8\ Az_4 + C_8\ O_4) + 3\ H_2\ O + O_2 = \underbrace{C_8\ Az_4\ H_6\ O_5}_{\text{Allantoïn.}} + \underbrace{C_8\ O_6}_{\text{Oxalſäure.}}.$$

Die entweichende Kohlenſäure iſt ein ſecundäres Produkt von der Zerſetzung des oxalſauren Bleioxydes.

Wöhler und Liebig ſtützen ſich hauptſächlich auf dieſe Reaction, um die Harnſäure als eine Verbindung zu betrachten, welche den Harnſtoff ſchon ganz gebildet mit der hypothetiſchen, weiter oben mit dem Namen Cyanoxalſäure bezeichneten Verbindung, $C_8\ Az_2\ O_2$, vereiniget enthält.

Man hätte alſo die rationelle Formel

$$2\,\mathrm{Ul} + C_4\ A_4\ H_8\ O_2,$$

um die Zuſammenſetzung der Harnſäure auszudrücken, wenn man mit Ul das Aequivalent der von Liebig Uril oder Urilſäure genannten Cyanoxalſäure bezeichnet.

Die Harnſäure wäre auf dieſe Weiſe ein ſaures Salz des Harnſtoffs, welches ſich mit 1 Aeq. einer mineraliſchen Baſis zu einem harnſauren Salz verbinden kann.

Man könnte gegen dieſe Anſicht einwenden, daß der Harnſtoff bei ſeiner Verbindung mit Säuren immer die Elemente von 1 Atom Waſſer bindet, wie dieß Regnault dargethan hat.

Ferner könnte man einwenden, daß das Allantoïn unter dem Einfluſſe oxydirender Körper ſelbſt Harnſtoff liefert, ſo daß es ungewiß bleibt, ob der Harnſtoff bei der Wirkung des Bleihyperoxydes auf Salpeterſäure nicht ein ſecundäres Produkt ſey.

Wie dem auch ſeyn möge, Wöhler und Liebig betrachten dieſe Reactionen und die darauf gegründete Hypotheſe als den Schlüſſel zur Erklärung der früher ſo räthſelhaft geweſenen Einwirkung der Salpeterſäure auf die Harnſäure, auf welche wir in der von Wöhler und Liebig bei der Beſchreibung ihrer Beobachtungen befolgten Ordnung weiter unten zurückkommen werden.

4234. Harnſaure Salze. Von den Verbindungen der Harnſäure mit den Salzbaſen ſind in neueſter Zeit folgende von Benſch näher unterſucht worden.

Neutrales harnſaures Kali, $KlO + C_{10} Az_4 H_2 O_2$. Es fällt während des Abdampfens einer Auflöſung der Harnſäure in Kalilauge als ſchweres kryſtalliniſches Pulver heraus; vermiſcht man eine kalt geſättigte Löſung der Harnſäure in verdünnter Kalilauge, nachdem man ſie zum Kochen erhitzt, mit 2 Volumen kochenden Alkohols und tröpfelt dann ſtarke Kalilauge hinzu, ſo ſcheidet ſich das Salz ſogleich in büſchelförmig gruppirten Nadeln aus.

Dieſe Verbindung beſitzt ſtark alkaliſche Eigenſchaften, löst ſich in 30 bis 40 Theilen ſiedenden Waſſers, iſt in Weingeiſt ſchwer, in Aether unlöslich, geht durch Einwirkung von Kohlenſäure und Waſſer in ſaures Salz über, wird bei 150° bräunlich und in höherer Temperatur ſchwarz, wobei es ſchmilzt.

Saures harnſaures Kali, $KlO, H_2 O + 2 (C_{10} Az_4 H_2 O_2)$. Sättiget man die Auflöſung des neutralen Salzes oder eine Auflöſung der Harnſäure in Kalilauge mit Kohlenſäure, ſo fällt das ſaure Salz körnig zu Boden; aus ſeiner Auflöſung in kochendem Waſſer ſcheidet es ſich beim Erkalten als flockiger Niederſchlag aus, der zu einer harten amorphen Maſſe eintrocknet.

Dieſes Salz iſt in 70 bis 80 Theilen ſiedenden Waſſers und in 780 bis 800 Theilen Waſſers von 20° auflöslich, unlöslich in Weingeiſt und Aether; ſeine wäſſerige Löſung reagirt neutral, iſt geſchmacklos, abſorbirt keine Kohlenſäure und wird

durch Salmiak, doppeltkohlenſaure Alkalien, Barytſalze, Blei- und Silberoxydſalze, aber nicht durch ſchwefelſaure Magneſia gefällt.

Neutrales harnſaures Natron, $NaO + C_{10} Az_4 H_2 O_2 + H_2 O$. Es wird ebenſo wie das neutrale Kaliſalz erhalten, und ſcheidet ſich, nachdem man die Auflöſung der Harnſäure in verdünnter Natronlauge mit dem gleichen Volumen Alkohols vermiſcht und ſtarke Natronlauge zugetröpfelt hat, in Warzen ab, an welchen keine kryſtalliniſche Structur wahrgenommen werden kann. Nach dem Trocknen bildet dieſes Salz ein weißes ziemlich hartes Pulver, welches bei 140° 3,15 Proc. oder 1 Aeq. Waſſer verliert; es iſt in 80 bis 90 Theilen heißen Waſſers löslich, ſehr ſchwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether; ſeine wäſſerige Löſung iſt ſtark alkaliſch, abſorbirt Kohlenſäure aus der Luft und trübt ſich unter Abſcheidung von ſaurem harnſauren Natron; bei einer Temperatur von 150° wird die Verbindung zerſetzt.

Saures harnſaures Natron, $NaO, H_2 O + (C_{10} Az_4 H_2 O_2) + H_2 O$. Es fällt in ſehr kleinen Warzen nieder, wenn man in die wäſſerige Löſung des neutralen Salzes Kohlenſäure leitet; verſetzt man aber eine kochende Löſung von Harnſäure in Natronlauge mit doppelt kohlenſaurem Natron, ſo ſcheidet ſich das Salz in feinen nadelförmigen Kryſtallen aus, die nach dem Trocknen ein ſehr leichtes weißes Pulver bilden und bei 170° 4,536 Proc. oder 1 Aeq. Waſſer verlieren. Das Salz iſt in 123 bis 125 Theilen ſiedenden Waſſers und in 1100 bis 1200 Theilen Waſſer von 15° auflöslich; die wäſſerige Löſung reagirt neutral und abſorbirt keine Kohlenſäure. In Alkohol und Aether löst es ſich nicht auf.

Saures harnſaures Ammoniak, $Az_2 H_8 O, H_2 O + 2 (C_{10} Az_4 H_2 O_2)$. Die Harnſäure bildet mit Ammoniak unter allen Umſtänden, wo ſolche mit vielem Waſſer in Berührung kommen, ein ſaures Salz, welches am beſten durch Erwärmung von Harnſäure mit verdünntem Ammoniak oder durch Vermiſchung einer heißen Auflöſung von ſaurem harnſauren Kali mit Salmiaklöſung erhalten wird. Es iſt gewöhnlich ein weißes amorphes Pulver, welches 1608 Theile Waſſers bei 15° zur Auflöſung

bedarf und beim fortgeſetzten Kochen mit Waſſer unter Ausſchei- dung von Harnſäure nach und nach zerſetzt wird.

Saure harnſaure Magneſia, $MgO, H_2O + 2(C_{10} Az_4 H_2 O_2) + 6 H_2 O$. Vermiſcht man eine heiße Auflöſung von ſaurem harnſaurem Kali mit einer heißen Auflöſung von ſchwefelſaurer Magneſia, ſo ſcheiden ſich nach einiger Zeit war- zenförmig gruppirte Kryſtalle aus, welche ein Doppelſalz zu ſeyn ſcheinen; werden dieſe in kochendem Waſſer gelöſt, ſo fallen beim Erkalten nadelförmige Kryſtalle von reiner doppelt harnſaurer Magneſia heraus, die getrocknet ein leichtes Pulver darſtellen, in 150 bis 170 Theilen kochenden und in 3500 bis 4000 Thei- len kalten Waſſers zu einer neutralen Flüſſigkeit löslich, aber unlöslich in Alkohol und Aether ſind, bei 170° 19,205 Proc. oder 5 Aeq. Waſſer verlieren und bei 180° zerſetzt werden.

Saurer harnſaurer Kalk, $CaO, H_2O + (C_{10} Az_4 H_2O_2) + 2 H_2 O$. Man erhält dieſes Salz beim Vermiſchen einer Löſung von Chlorcalcium mit einer heißen Löſung von ſau- rem harnſaurem Kali als weißen amorphen, in Waſſer ſehr ſchwer löslichen Niederſchlag. Iſt das harnſaure Kali etwas alkaliſch, ſo bekommt man häufig zu Warzen gruppirte Kry- ſtalle, die wahrſcheinlich ein Doppelſalz darſtellen.

Saurer harnſaurer Baryt, $BaO, H_2O + (C_{10} Az_4 H_2 O_2) + 2 HO$, fällt als weißes amorphes unlösliches Pulver beim Vermiſchen einer heißen Auflöſung von ſaurem harnſau- rem Kali mit einer Auflöſung von Chlorbaryum im Ueberſchuß heraus.

Saurer harnſaurer Strontian, $SrO, H_2O + (C_{10} Az_4H_2O_2) + 2 H_2O$, wird durch Vermiſchung einer Löſung von Chlorſtrontium mit einer heißen Löſung von ſaurem harnſau- rem Kali als weißes amorphes, in kochendem Waſſer etwas auflösliches Pulver erhalten.

Saures harnſaures Bleioxyd, $PbO, H_2 O + 2(C_5 Az_4 H_2 O_2) + H_2 O$, fällt beim Vermiſchen einer geſättig- ten Löſung von ſaurem harnſaurem Kali mit überſchüſſiger Blei- zuckerlöſung als weißer ſchwerer Niederſchlag heraus, der bei 160° kein Waſſer verliert.

Harnſaures Kupferoxyd. Mittelſt ſauren harnſau- ren Kalis und ſchwefelſauren Kupferoxyds wird ein grüner,

beim Kochen mit Waſſer braun werdender Niederſchlag erhalten, der, wenn er über Schwefelſäure getrocknet wird, die braune Farbe in die violette verändert und $3\,CuO + 2\,(C_5\,Az_4\,H_2\,O_2) + 5\,H_2\,O$ enthält. Bei 140° verliert dieſe Verbindung 5,89 Proc. oder 3 Aeq. Waſſer.

Harnſaures Silberoxyd. Mit ſaurem harnſaurem Kali und überſchüſſigem ſalpeterſaurem Silberoxyd wird ein gallertartiger weißer Niederſchlag erhalten, der nach kurzer Zeit und beim Erwärmen ſogleich ſchwarz wird. Nimmt man aber zur Fällung überſchüſſiges harnſaures Kali, ſo behält der Niederſchlag ſelbſt beim Trocknen ſeine weiße Farbe und enthält auch nach ſehr langem Auswaſchen neben Silberoxyd mehrere Procente Kali.

Allantoïn.

Vauquelin u. Buniva, Ann. de Chim. XXXIII, 279; auch Scher. Journ. VI, 211. — C. G. Gmelin, Gilb. Ann. LXIV, 350. — Laſſaigne, Ann. de Chim. et de Phys. XVII, 301. — Liebig, Pogg. Annal. XXI, 34. — Wöhler u. Liebig, Ann. d. Pharm. XXIV, 245.

4235. Dieſe früher Allantoïsſäure genannte kryſtalliniſche Subſtanz iſt von Vauquelin und Buniva in der Allantoïsflüſſigkeit der Kühe entdeckt worden. Wöhler und Liebig haben dieſelbe künſtlich erzeugt, ihre Eigenſchaften ſtudirt und ihr den Namen Allantoïn gegeben, weil ſie nicht die Eigenſchaften einer wirklichen Säure beſitzt. Ihre Zuſammenſetzung wird ausgedrückt durch:

C_8	305,7	30,66
H_6	37,4	3,75
Az_4	354,1	35,50
O_3	300,0	30,09
1 At. Allantoïn	997,2	100,00.

Dieſe Formel iſt von der Art, daß ſie die Elemente von 4 Atomen Cyan und 3 At. Waſſer enthält.

Verdampft man die Allontoïsflüſſigkeit der Kuh bis auf ein Viertel vom urſprünglichen Volumen, ſo kann man daraus beim Erkalten kryſtalliſirtes Allantoïn erhalten, welches mit thieriſcher Kohle und durch Umkryſtalliſiren gereiniget wird.

Wöhler und Liebig haben das Allantoïn, wie ſchon erwähnt durch Einwirkung des braunen Bleihyperoxydes auf Harnſäure erhalten (4233).

1 Atom Harnſäure gibt mit 2 Atomen Sauerſtoff vom Bleihyperoxyd und 3 Atomen Waſſer 2 At. Oxalſäure, die ſich mit Bleioxyd verbinden, ferner 1 Atom Harnſtoff und 1 Atom Allantoïn.

Wir haben zu dem, was wir über die auf dieſe Reaction gegründete Bereitung des Allantoïns ſchon geſagt haben, nichts mehr hinzuzufügen.

Das Allantoïn kryſtalliſirt in weißen glasartig glänzenden Prismen. Es iſt geſchmacklos, röthet nicht Lackmus und erfordert zur Auflöſung 160 Theile kaltes, aber weniger kochendes Waſſer.

Die chemiſchen Eigenſchaften des Allantoïns rechtfertigen nicht die ihm von Vauquelin gegebene Benennung Säure. Es löst ſich zwar in ätzenden Alkalien auf, aber aus dieſen Auflöſungen kryſtalliſirt es wieder unverändert heraus.

Wöhler und Liebig haben eine Verbindung des Allantoïns mit Silberoxyd analyſirt, die man erhält, wenn man eine heiße Auflöſung von Allantoïn mit ſalpeterſaurem Silberoxyd vermiſcht und dann ſo lange Ammoniak hinzutröpfelt, als noch ein Niederſchlag entſteht.

Die Zuſammenſetzung dieſer Verbindung wird ausgedrückt durch die Formel

$$C_{16}H_{10}Az_8O_5, AgO.$$

Es ſind alſo darin 2 Atome Allantoïn vorhanden, in welchen 1 At. Waſſer durch 1 At. Silberoxyd erſetzt iſt, was zu einer Verdoppelung der obigen Formel des Allantoïns führt.

Das Allantoïn enthält die Elemente des waſſerfreien oxalſauren Ammoniaks weniger 3 At. Waſſer. Von dieſem Geſichtspunkt aus kann man ſeine Zerſetzung in Oxalſäure und Ammoniak unter dem Einfluß kochender alkaliſcher Flüſſigkeiten erklären.

Allanturſäure.

Pelouze, Ann. de Chim. et de Phys. 3 sér. VI, 70; auch Journ. f. prakt. Chem. XXVIII, 25; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIV, 107.

4236. Wird das Allantoïn mit Salpeterſäure von 1,2 oder 1,4 ſpec. Gewicht gelinde erwärmt, ſo löst es ſich darin ohne Gasentwicklung auf, und die Flüſſigkeit läßt beim Erkalten Kryſtalle von ſalpeterſaurem Harnſtoff fallen. Verdampft man die ſalpeterſaure Auflöſung des Allantoïns bei 100° und löst man die eingedampfte Maſſe in Waſſer und ein wenig Ammoniak auf, ſo bekommt man auf Zuſatz von Alkohol einen weißen Stoff, der durch nochmaliges Auflöſen in Waſſer und wiederholte Präcipitation durch Alkohol gereiniget werden kann. Dieſer Stoff iſt die Allanturſäure, für welche Pelouze folgende Formel aufgeſtellt hat:

$$C_{20} H_{14} Az_8 O_9.$$

Dieß wäre Harnſäure mit 3 Aequivalenten Wäſſer.

Die Allanturſäure präcipitirt Blei- und Silberlöſungen. Pelouze hat gefunden daß ſich die nämliche Säure auch bei der Zerſetzung des Allantoïns durch rothes Bleihyperoxyd bildet.

Wenn man von 3 Atomen Allantoïn, $C_{24} H_{18} Az_{12} O_9$, ein Atom Harnſtoff, $C_4 H_8 Az_4 O_2$, abzieht und zum Reſt 2 Aeq. Waſſer fügt, ſo hat man 1 Aeq. Allanturſäurehydrat $C_{20} H_{14} Az_8 O_9$.

Wirkt Waſſer bei höherer Temperatur auf Allantoïn, ſo bildet ſich ebenfalls Allanturſäure und gleichzeitig Ammoniak und Kohlenſäure.

Alloxan.

Brugnatelli, Brugn. Giorn. XI, 38 u. 117; auch Schweigg. Journ. XXIV, 308; auch Trommsd. n. Journ. III No. 1, 88. — Wöhler und Liebig, Ann. d. Pharm. XXVI, 256. Ann. d. Ch. u. Pharm. XXXVIII, 357. — Gregory, J. f. prakt. Chem. XXII, 371 u. XXXII. 280. — Schlieper, Ann. d. Chem. u. Pharm. LV, 251 u. LVI, 1.

4237. Das Alloxan iſt nichts anderes als das ſchon von Brugnatelli unter dem Namen erythriſche Säure beſchriebene Produkt.

Seine Natur wird leicht mittelſt 2 Aeq. waſſerfreier Oxalſäure und 1 Aeq. Allantoïn ausgedrückt, auf welche Weiſe man $C_8 O_6$, $C_8 Az_4 H_6 O_3$ hat. Daraus folgt, daß das Alloxan wirklich der Oxalurſäure entſpricht, worin der Harnſtoff durch Allantoïn erſetzt iſt.

Wöhler und Liebig haben das Alloxan bei der Zerſetzung der Harnſäure durch Salpeterſäure erhalten.

Seine Zuſammenſetzung wird ausgedrückt durch:

C_{16}	611,48	30,34
Az_4	354,08	17,55
H_8	49,92	2,47
O_{10}	1000,00	49,64
1 Atom Alloxan	2015,48	100,00.

Um das Alloxan mittelſt Salpeterſäure zu bereiten, trägt man in reine Salpeterſäure von 1,4 bis 1,42 ſpec. Gew., die man in Portionen von 4 bis 5 Unzen in mehrere Bechergläſer vertheilt, nach und nach Harnſäure in kleinen Doſen ein, welche ſich unter Aufbrauſen und Wärmeentwicklung auflöst. Man muß eine zu ſtarke Erhitzung der Miſchung vermeiden und deßhalb die Gläſer in kaltes Waſſer ſtellen. Ein Theil des gebildeten Alloxans ſcheidet ſich bald als kryſtalliniſches Pulver ab, welches man, um es vor weiterer Zerſetzung zu ſchützen, ſogleich auf einem mit Asbeſt oder einem Glasſtab verſtopften Trichter ſammelt. In die abgelaufene Flüſſigkeit wird wieder portionweiſe Harnſäure eingetragen, und mit dieſer Operation ſo lange fortgefahren, bis die Flüſſigkeit kein Alloxan mehr ausſcheidet. Durch Abkühlung und Bewegung der Mutterlauge erhält man aus dieſer noch eine große Menge Alloxans. Das ausgeſchiedene Alloxan bringt man auf einen trocknen poröſen Ziegelſtein, auf dem man es vollkommen trocken werden läßt, worauf man es in einem Kolben mit dem halben Gewicht heißen Waſſers übergießt und unter ſtetem Umſchütteln bis auf 60 bis 80° erhitzt; man filtrirt den aufgelösten Theil ſchnell ab und ſucht den Rückſtand auf gleiche Weiſe in ſo wenig heißem Waſſer wie möglich zu löſen. Man muß vermeiden, die Flüſſigkeit zum Sieden zu erhitzen, weil ſich ſonſt in Folge der anhängenden Salpeterſäure eine große Menge Alloxantin bilden würde. Aus der filtrirten Löſung kryſtalliſirt das Alloxan in ſchönen Kryſtallen.

Das Alloxan bildet ſich auch durch Einwirkung von chlorſaurem Kali und Salzſäure auf Harnſäure, und zwar iſt dieſe Bereitungsmethode nach Schlieper allen übrigen vorzuziehen. Man mengt in einer Schale 4 Unzen Harnſäure mit 8 Unzen

Salzſäure von mittlerer Stärke und trägt dann langſam nach und nach ungefähr 1 Unze fein zerriebenes chlorſaures Kali ein. Man verwendet zuerſt $\frac{3}{4}$ bis $\frac{4}{5}$ dieſes Salzes und verdünnt dann die heiße flüſſige Maſſe mit dem doppeltem Volumen kalten Waſſers. Nach 2 bis 3 Stunden hat ſich die unzerſetzte Harnſäure vollkommen abgeſetzt, man gießt dann die Flüſſigkeit ab, verſetzt den Reſt Harnſäure noch mit etwas ſtarker Salzſäure und trägt dann bei 50° das übrige chlorſaure Kali langſam ein, bis die Harnſäure ſich gelöst hat. Auf dieſe Weiſe wird die Harnſäure vollkommen in Alloxan und Harnſtoff zerlegt. Erſteres wird durch Schwefelwaſſerſtoff in Alloxantin verwandelt, das ausgeſchiedene Alloxantin durch Umkryſtalliſation vom Schwefel getrennt und dann durch Erwärmung mit Waſſer und etwas Salpeterſäure wieder in Alloxan übergeführt.

Die beim Erkalten einer nicht geſättigten Flüſſigkeit erhaltenen Alloxan-Kryſtalle können ein beträchtliches Volumen einnehmen. Sie enthalten 6 Atome Kryſtalliſationswaſſer, die ſie durch Verwitterung verlieren. Das waſſerfreie Alloxan kann man auch direct durch Kryſtalliſation aus einer heiß geſättigten Auflöſung erhalten; die Kryſtalle ſind dann ſchiefe rhomboïdale Prismen, während jene der waſſerhaltigen Verbindung ein Rhombenoctaëder zur Grundform haben.

Das Alloxan iſt in Waſſer ſehr löslich; die Auflöſung röthet Lackmus und ertheilt der Haut nach einiger Zeit eine Purpurfarbe und einen eigenthümlichen eckelhaften Geruch. Kocht man eine concentrirte Auflöſung des Alloxans, ſo entwickelt ſich daraus Kohlenſäure, was ſehr lange dauert; 3 Atome Alloxan zerfallen bei dieſer Reaction in 2 At. Alloxantin, 1 At. Parabanſäure und 2 At. Kohlenſäure. Durch kochende Alkalien wird das Alloxan in Mesoxalſäure verwandelt; in der Kälte entſteht daraus nur Alloxanſäure.

Braunes Bleihyperoxyd zerſetzt es in der Wärme in Harnſtoff und Kohlenſäure.

Schwefelwaſſerſtoff und ebenſo Zinnchlorür verwandelt es in Alloxantin. Durch überſchüſſiges Ammoniak wird es in Mykomelinſäure, durch Salpeterſäure in Parabanſäure, durch Schwefelſäure oder Salzſäure in Alloxantin, durch ſchweflige Säure in alloxanſchweflige Säure, durch ſchweflige Säure und Ammo-

niak in thionurſaures Ammoniak und durch Alloxantin und Ammoniak in Murexid verwandelt.

Dieſe Angaben genügen, um zu zeigen, wie zahlreich die Zerſetzungsprodukte des Alloxans ſind. Alle aufgezählten Stoffe entſtehen aus dem Alloxan durch einfache Reactionen. Wir werden jeden derſelben an ſeiner Stelle näher betrachten, hier aber noch folgendes Einzelne darüber mittheilen.

Die Kryſtalle des waſſerfreien Alloxans löſen ſich in concentrirter warmer Salzſäure auf, wobei bis zum Ende der Reaction ein Aufbrauſen ſtatt findet. Erwärmt man nur einige Minuten lang, ſo theilt ſich das Alloxan in Oxalſäure, Oxalurſäure und Alloxantin, welches herauskryſtalliſirt; 2 At. Alloxan geben 1 At. jedes dieſer Körper.

Die Oxalurſäure verwandelt ſich nach und nach in cyanſaures Ammoniak, welches ſeinerſeits plötzlich in kohlenſaures Ammoniak verändert wird, woher die Bildung von Salmiak und die Entwicklung von Kohlenſäure.

Mit Eiſenoxydulſalzen vermiſcht, gibt das Alloxan eine tief indigblaue Flüſſigkeit.

Wöhler und Liebig erklären die Bildung des Alloxans durch die Annahme, daß der Harnſtoff, der in der Harnſäure präexiſtiren würde, durch die Reaction der bei der Zerſetzung der Salpeterſäure entſtehenden ſalpetrigen Säure zerſtört werde. Der von der Salpeterſäure abgegebene Sauerſtoff werde von der Cyanoxalſäure gebunden, und indem gleichzeitig 4 At. Waſſer in die Miſchung treten, entſtünde auf dieſe Weiſe das Alloxan.

Das Alloxan kann alſo entſtehen aus:

2 Atomen Cyanoxalſäure	. . . .	$C_{16}\ Az_4\ \quad O_4$
4 Atomen Waſſer	. . . . .	$H_8\ O_4$
2 Atomen Sauerſtoff	. . . .	O_2
1 Atom Alloxan	=	$C_{16}\ Az_4\ H_8\ O_{10}$.

Durch dieſe Reaction der Salpeterſäure auf die Harnſäure wird nach Wöhler und Liebig die Meinung der Präexiſtenz des Harnſtoffs in letzterer Säure beſtärkt, denn die Produkte, welche bei dieſer Reaction das Alloxan begleiten, ſind genau dieſelben, die bei gegenſeitiger Einwirkung des Harnſtoffs, C_4

$Az_4 H_8 O_2$, und der Elemente der ſalpetrigen Säure, $Az_2 O_3$, auftreten. Es bilden ſich nämlich:

Kohlenſäure. Stickſtoff. Ammoniak. Waſſer.

$$C_4 O_4 + Az_4 + Az_2 H_6 + H_2 O.$$

Der aufgeſammelte Stickſtoff und die Kohlenſäure betragen wirklich gleiche Volumen, und die Flüſſigkeit enthält Ammoniak.

Alloxanſäure.

Wöhler und Liebig, Ann. d. Pharm. XXVI, 294. — Gregory, J. f. prakt. Chem. XXXII, 281. — Schlieper, Ann. d. Chem. u. Pharm. LV, 263 u. LVI, 1.

4238. Die Alloxanſäure entſteht durch Einwirkung der fixen Alkalien und alkaliſchen Erden auf Alloxan. Im waſſerfreien Zuſtande, wie ſie z. B. im alloxanſauren Silberoxyd vorhanden iſt, hat ſie zur Formel:

$$C_{16} Az_4 H_4 O_8.$$

Man ſieht alſo, daß die waſſerfreie Alloxanſäure die Elemente des Alloxans minus 2 At. Waſſer enthält; das Alloxanſäurehydrat beſteht aber aus $C_{16} Az_4 H_8 O_{10}$, d. h. ſie iſt mit dem Alloxan iſomer.

Man erhält dieſe Säure ſehr einfach durch Zerſetzung des alloxanſauren Baryts mittelſt Schwefelſäure. Dieſes Salz läßt ſich mit großer Leichtigkeit aus dem Alloxan ſelbſt bereiten, wenn man in die erwärmte Auflöſung dieſes Stoffes ſo lange Barytwaſſer eintröpfelt, bis kein Niederſchlag mehr entſteht, oder noch beſſer durch Präcipitation aus einer gemiſchten und erwärmten Auflöſung von Alloxan und Chlorbaryum mit Kalilauge. Man rührt den alloxanſauren Baryt mit Waſſer zu einem Brei an und fügt dann unter Umrühren vorſichtig ſo viel verdünnte Schwefelſäure hinzu, daß dadurch nicht die ganze Menge des Salzes zerſetzt wird. Man ſetzt das Gemeng einige Stunden lang der Wärme aus, wodurch die frei gewordene Alloxanſäure den noch unzerſetzten alloxanſauren Baryt zu einem ſauren Salze auflöst. Aus der filtrirten Flüſſigkeit läßt ſich der geringe Barytgehalt leicht durch einige Tropfen Schwefelſäure entfernen.

Die auf dieſe Weiſe freigemachte Alloxanſäure bildet eine farbloſe, ſehr ſaure Auflöſung, welche beim Verdampfen bei gelinder Wärme zu einem klebrigen Syrup eintrocknet, der, wenn er einige Zeit lang an einem kühlen Orte ſteht, ſich in eine ſtrahlig kryſtalliniſche Maſſe verwandelt.

Die Alloxanſäure hat einen ſcharfen, ſehr ſauren, hintennach etwas ſüßlichen Geſchmack. Im trocknen Zuſtande hält ſie ſich unverändert an der Luft; ſie iſt leicht löslich in Waſſer, etwas ſchwerer in Alkohol, von dem etwa 5 bis 6 Theile zur Löſung derſelben erfordert werden; noch ſchwieriger iſt dieſe Säure in Aether löslich. Sie zerſetzt mit Leichtigkeit kohlenſaure und eſſigſaure Salze und löst Zink und Kadmium unter Waſſerſtoffentwicklung auf. Beim Erhitzen ſchmilzt die trockne Säure unter ſtarkem Aufblähen und verkohlt dann unter Entwicklung von Cyanſäuredampf. Die wäſſerige Löſung der Säure kann ohne Zerſetzung nicht über 60° erhitzt werden; wird dieſelbe gekocht oder nahe bis zum Siedepunkt erwärmt, ſo zerlegt ſie ſich unter Kohlenſäureentwicklung hauptſächlich in zwei neue Produkte, ein unlösliches, die Leucoturſäure und in ein lösliches, das Difluan, welche wir weiter unten beſchreiben werden. Eine Löſung von Alloxanſäure in abſolutem Alkohol kann ohne Veränderung gekocht und abgedampft werden. Beim Erwärmen mit Salpeterſäure entſteht daraus Parabanſäure. Schwefelwaſſerſtoff und kochende Löſungen von Platinchlorid und ſaurem chromſaurem Kali verändern die Alloxanſäure nicht.

Die Alloxanſäure beſitzt den Charakter einer zweibaſiſchen Säure im hohen Grade und bildet mit Baſen baſiſche, neutrale und ſaure Salze, in welchen letzteren von den beiden Atomen Hydratwaſſer der freien Alloxanſäure, $C_{16} Az_4 H_4 O_8 + 2 H_2 O$, nur ein Atom durch ein Aequivalent einer Baſis verdrängt iſt. Die neutralen und ſauren Salze der Alkalien ſind löslich und kryſtalliſirbar, die neutralen Salze der alkaliſchen Erden und eigentlichen Metalloxyde ſind mehr oder weniger unlöslich, während ſich dagegen die ſauren Salze derſelben alle leicht löſen. Die Salze der Alloxanſäure können in ihrer wäſſerigen Löſung nicht ohne Zerſetzung bis zum Sieden erhitzt werden, während die trocknen kryſtalliſirten Salze ohne Veränderung bis 100° und darüber erwärmt werden können. Die wäſſerigen Löſungen

der alloxanſauren Salze zerfallen beim Erhitzen in Harnſtoff und mesoxalſaure Salze.

Leucoturſäure. Dieſe Säure iſt das unlösliche Produkt der Zerſetzung der wäſſerigen Auflöſung der Alloxanſäure beim Kochen und Eindampfen bei einer 60° überſteigenden Temperatur.

Sie bildet ein ſchneeweißes körnig kryſtalliniſches Pulver, welches in kaltem Waſſer unlöslich iſt, in kochendem Waſſer aber ſich in ziemlicher Quantität auflöst. Von Säuren wird ſie nicht im mindeſten verändert; ſie löst ſich mit Leichtigkeit in fixen Alkalien und zerſetzt ſich in dieſer Löſung nach und nach oder beim gelinden Erwärmen unter Mitwirkung von 3 At. Waſſer in 2 At. Ammoniak und 3 At. Oxalſäure: $C_{12} Az_4 H_6 O_6 + 3 H_2O = 2 Az_2 H_6 + 3 C_4 O_3$. Sie löst ſich auch in Ammoniak und bildet damit ein in voluminöſen Nadeln kryſtalliſirendes Salz, woraus ſie durch andere Säuren wieder abgeſchieden wird. Die Auflöſung des Ammoniakſalzes gibt mit ſalpeterſaurem Silberoxyd einen weißen, ſich leicht zerſetzenden Niederſchlag.

Die Zuſammenſetzung der Leucoturſäure wird ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{12} Az_4 H_6 O_6$$

In dieſer Formel ſind die Elemente von 2 At. Cyan, 1 At. Oxalſäure und 3 At. Waſſer enthalten:

$$2 C_4 Az_2 + C_4 O_3 + 3 H_2 O = C_{12} Az_4 H_6 O_6.$$

Difluan. Dieſer lösliche Körper bildet ſich gleichzeitig mit obiger Säure bei der Zerſetzung der über 60° erwärmten Alloxanſäurelöſung. Man erhält ihn durch Eindampfen der von der Leucoturſäure abfiltrirten Flüſſigkeit bis zur Syrupsconſiſtenz und Verſetzen dieſes Rückſtandes mit einem großen Ueberſchuß von abſolutem Alkohol, durch welchen das Difluan ſogleich in dicken weißen Flocken präcipitirt wird.

Das getrocknete Difluan bildet ein weißes lockeres Pulver, welches mit der größten Begierde Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und damit zu einer klebrigen gummiartigen Maſſe zerfließt. Seine Löſung kann ohne Veränderung gekocht werden; ſie reagirt ſchwach ſauer, ſchmeckt ſcharf bitter und ſalzig und fällt Blei- und Silberſalze weiß. Durch Kalilauge wird das Difluan

augenblicklich zerſetzt; es entwickelt ſich dabei eine bedeutende Menge Ammoniaks und in der Löſung findet man viel Oxalſäure. Beim Erwärmen mit Salpeterſäure zerlegt ſich das Difluan unter Aufbrauſen und unter Bildung von Alloxan. Schwefelſäure ſcheint einen auffallend zerſetzenden Einfluß darauf auszuüben.

Die Zuſammenſetzung des Difluans wird ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{12}\ Az_4\ H_8\ O_5.$$

Die Bildung der beiden eben beſchriebenen Körper aus der Alloxanſäure unter Entwicklung von Kohlenſäure kann leicht auf folgende Weiſe erklärt werden:

1 At.	Leucoturſäure . . .	$C_{12}\ Az_4\ H_6\ O_6$
1 „	Difluan	$C_{12}\ Az_4\ H_8\ O_5$
4 „	Kohlenſäure . . .	$C_8\ O_8$
1 „	Waſſer	$H_2\ O$
2 At.	Alloxanſäure . . .	$C_{32}\ Az_8\ H_{16} O_{20}$.

Beim Verdampfen der alkoholiſchen, vom präcipitirten Difluan abfiltrirten Flüſſigkeit erhält man weiße kryſtalliniſche Kruſten eines dritten Zerſetzungsproduktes der Alloxanſäure, deſſen Menge jedoch ſehr gering iſt. Dieſes Produkt ſcheint zu beſtehen aus $C_{12}\ Az_4\ H_{10}\ O_4$.

Meſoxalſäure.

Wöhler und Liebig, Ann. d. Pharm. XXVI, 298.

4239. Die Zuſammenſetzung dieſer Säure im Hydratzuſtande wird ausgedrückt durch:

$$C_6\ O_4 + 2\,H_2\ O.$$

Sie iſt in ihrer Verbindung mit Bleioxyd analyſirt worden, welche enthält:

$$C_6\ O_4 + 2\,Pb\ O.$$

Sättigt man die Meſoxalſäure mit Ammoniak und ſetzt man zu dieſer Flüſſigkeit aufgelöstes ſalpeterſaures Silberoxyd, ſo erhält man einen gelben Niederſchlag, der bei gelindem Erwärmen unter ſtarker Entwicklung von Kohlenſäure ſchwarz wird, was eine charakteriſtiſche Eigenſchaft für dieſe Säure iſt.

Die Meſoxalſäure iſt eines der Produkte, die beim Kochen einer geſättigten Auflöſung des alloxanſauren Baryts entſtehen; gleichzeitig wird Harnſtoff gebildet.

Ihre Bildung kann leicht durch folgende Gleichung erklärt werden:

Alloxan. Harnſtoff. 2 At. waſſerfreie Mesoxalſäure.

$$C_{16}\,Az_4\,H_8\,O_{10} - C_4\,Az_4\,H_8\,O_2 = 2\,C_6\,O_4.$$

Der Harnſtoff wird vom mesoxalſauren Baryt durch Alkohol getrennt, welcher das Barytſalz ungelöst zurückläßt.

Wird in eine kochende Auflöſung von eſſigſaurem Bleioxyd Alloxanlöſung getröpfelt, ſo entſteht ein ſehr ſchwerer körniger Niederſchlag von mesoxalſaurem Bleioxyd, während Harnſtoff aufgelöst bleibt. Aus dieſem Bleiſalze läßt ſich die Mesoxalſäure durch verdünnte Schwefelſäure abſcheiden. Sie iſt ſehr ſauer, leicht löslich und kryſtalliſirbar. Mit Kalk- und Barytſalzen gibt ſie erſt bei Zuſatz von Ammoniak weiße Niederſchläge. Die freie Mesoxalſäure bildet, direct mit eſſigſaurem Bleioxyd zuſammengebracht, ein Bleiſalz, worin nur 1 At. Bleioxyd enthalten und das zweite Atom durch ein Aequivalent Waſſer erſetzt iſt.

Mykomelinſäure.

Wöhler und Liebig, Ann. d. Pharm. XXVI, 304.

4240. Ihre Formel wird ausgedrückt durch

$$C_{32}\,Az_{16}\,H_{20}\,O_{10}.$$

Sie iſt ein Produkt der Zerſetzung des Alloxans durch überſchüſſiges Ammoniak. Vermiſcht man Alloxan mit Ammoniak und erwärmt, ſo ſcheidet ſich nach dem Erkalten oder beim Verdunſten mykomelinſaures Ammoniak als durchſichtige gelbliche Gallerte aus; die Mutterlauge enthält alloxanſaures und mesoxalſaures Ammoniak und Harnſtoff. Setzt man zur heißen Auflöſung des mykomelinſauren Ammoniaks eine Säure, ſo wird die Mykomelinſäure als gelbes ſchwer lösliches Pulver präcipitirt, welches deutlich Lackmus röthet, und ſich in Alkalien löst, ohne kryſtalliſirbare Salze zu bilden. Eine Verbindung der Mykomelinſäure mit Silberoxyd erhält man als gelbe Flocken, wenn eine Auflöſung des Ammoniakſalzes mit ſalpeterſaurem Silberoxyd vermiſcht wird.

Folgende Gleichung gibt von der Bildung dieſer Säure Rechenſchaft:

Alloxan. Ammoniak. Mykomelinſäure. Waſſer.

$$2C_{16}Az_4H_8O_{10} + 4Az_2H_6 = C_{32}Az_{16}H_{18}O_9, H_2O + 10H_2O.$$

Das mykomelinſaure Ammoniak hat zur Formel:

$$C_{32}Az_{16}H_{18}O_9, Az_2H_8O.$$

Parabanſäure.

Wöhler und Liebig, Ann. d. Pharm. XXVI, 285.

4241. Die Zuſammenſetzung der kryſtalliſirten Säure wird ausgedrückt durch die Formel

$$C_{12}Az_4O_4 + 2H_2O.$$

Sie iſt ein Produkt der Zerſetzung der Harnſäure oder des Alloxans durch Salpeterſäure. Um ſie zu bereiten, nimmt man auf 1 Theil Harnſäure oder 1 Theil Alloxan 8 Theile Salpeterſäure von mäßiger Stärke. Man dampft die erhaltene Auflöſung bis zur Syrupsconſiſtenz ein und läßt die Flüſſigkeit ruhig ſtehen; es bilden ſich darin farbloſe blättrige Kryſtalle von Parabanſäure, die man durch neue Kryſtalliſationen reiniget.

Dieſe Säure iſt ſehr löslich in Waſſer und beſitzt einen ſtark ſauren Geſchmack. Beim Erhitzen zerſetzt ſie ſich theilweiſe unter Entwicklung von Blauſäure. Beim Erwärmen mit Ammoniak wird ſie in Oxalurſäure verwandelt. Ihre Auflöſung gibt in der Kälte mit ſalpeterſaurem Silberoxyd einen weißen pulverigen Niederſchlag, der ſich bedeutend vermehrt und gallertartig wird, wenn man vorſichtig Ammoniak zuſetzt.

Die Bildung der Parabanſäure unter dem Einfluſſe der Salpeterſäure kann leicht erklärt werden.

Man hat nämlich:

Alloxan. Kohlenſäure. Waſſer. Waſſerfreie Parabanſäure.

$$C_{16}Az_4H_8O_{10} - C_4O_4 - H_8O_4 + O_2 = C_{12}Az_4O_4.$$

Oxalurſäure.

Wöhler und Liebig, Ann. d. Pharm. XXVI, 287.

4242. Dieſe Säure hat zur Formel:

$$C_{12}Az_4H_6O_7, H_2O.$$

Sie bildet ſich, wenn zu einer kochenden Löſung der Parabanſäure Ammoniak geſetzt wird. Beim Eindampfen und Er-

kalten erhält man oxalurſaures Ammoniak als einen blendend weißen Brei von kleinen Kryſtallnadeln. Dieſes Salz entſteht auch ohne Anwendung von Wärme, aber dann erſt nach einiger Zeit. Ebenſo wird durch Einwirkung anderer Baſen die Parabanſäure in Oxalurſäure verwandelt; erhitzt man z. B. kohlenſauren Kalk mit wäſſeriger Parabanſäure, ſo löst er ſich mit Aufbrauſen zu oxalſaurem Kalk auf.

Wird die concentrirte warme Auflöſung des oxalurſauren Ammoniaks mit verdünnter Schwefelſäure oder Salzſäure gemiſcht, ſo ſcheidet ſich daraus beim ſchnellen Erkalten die Oxalurſäure als weißes kryſtalliniſches Pulver aus, welches in Waſſer ſchwer löslich iſt; die Auflöſung beſitzt einen deutlich ſauren Geſchmack, röthet Lackmus und neutraliſirt die Baſen vollkommen.

Die wäſſerige Löſung der Oxalurſäure wird beim Kochen vollſtändig in Oxalſäure und oxalſauren Harnſtoff zerſetzt.

Die kryſtalliſirte Oxalurſäure enthält die Elemente von 2 Atomen Oxalſäure und 1 Atom Harnſtoff, ſie kann als Harnſäure betrachtet werden, worin ſich an der Stelle der Cyanoxalſäure Oxalſäure befindet.

Die oxalurſauren Alkalien ſind ſehr löslich; die oxalurſauren alkaliſchen Erden und die oxalurſauren Metalloxyde ſind beinahe unlöslich. In der Auflöſung eines oxalurſauren Alkalis entſtehen durch ſalpeterſaures Silberoxyd dicke weiße Flocken von oxalurſaurem Silberoxyd, die ſich in heißem Waſſer löſen, aus welcher Löſung das Salz in ſeidenartigen, feinen, langen Nadeln kryſtalliſirt.

Thionurſäure.

Wöhler und Liebig, Ann. d. Pharm. XXVI, 268. — Gregory, J. f. prakt. Chem. XXXII, 279.

4243. Ihre Formel iſt:

$$C_{16}\,Az_6\,H_{14}\,O_{14}\,S_2.$$

Dieſe Säure iſt zweibaſiſch und entſteht durch gleichzeitige Einwirkung von ſchwefliger Säure und Ammoniak auf Alloxan.

Man erhält ſie z. B. wenn man die Auflöſung des Alloxans mit einer Auflöſung von ſchwefligſaurem Ammoniak und kohlenſaurem Ammoniak vermiſcht und das Ganze einige Zeit

lang kochen läßt. Beim Erkalten ſcheidet ſich das thionurſaure Ammoniak in großer Menge als glänzende vierſeitige Tafeln aus.

Das auf ſolche Weiſe gebildete thionurſaure Ammoniak beſteht aus $C_{16}\ Az_6\ H_{10}\ O_{12}\ S_2$, $2\ Az_2\ H_8\ O + 4\ aq$. Bei einer Wärme von 100° verliert dieſes Salz 2 At. Kryſtallwaſſer und färbt ſich rein roſenroth. Wird ſeine Auflöſung in heißem Waſſer mit ſo viel Salzſäure vermiſcht als nöthig iſt, die Hälfte des darin vorhandenen Ammoniaks in ſalzſaures Ammoniak zu verwandeln, und die Flüſſigkeit hierauf bei gelinder Wärme weiter eingedampft, ſo ſcheidet ſich ſaures thionurſaures Ammoniak in aus kleinen Kryſtallen beſtehenden Kruſten aus.

Die freie Thionurſäure wird durch Zerſetzung des thionurſauren Bleioxydes mit Schwefelwaſſerſtoff erhalten. Sie bildet eine weiße kryſtalliniſche Maſſe, iſt leicht löslich in Waſſer, ſchmeckt ſauer und röthet ſtark Lackmus.

Ihre Auflöſung trübt ſich beim Kochen und gibt eine aus atlasglänzenden Nadeln beſtehende Maſſe von Uramil; gleichzeitig bildet ſich freie Schwefelſäure. In der Kälte wird die Auflöſung nach längerer Zeit auf gleiche Weiſe zerſetzt.

Die Thionurſäure enthält die Elemente von 1 Aequivalent Alloxan, 1 Aeq. Ammoniak ($H_6\ Az_2$) und 2 Aeq. ſchwefliger Säure. Aber Alles ſcheint darauf hinzudeuten, daß darin Schwefelſäure in einem Zuſtande beſonderer Verbindung vorhanden ſey.

Die thionurſauren Alkalien ſind ſehr löslich und kryſtalliſirbar; die übrigen thionurſauren Salze ſind wenig oder nicht löslich.

Die großen durchſichtigen tafelförmigen Kryſtalle, die man erhält, wenn ſchweflige Säure allein auf Alloxan in der Kälte oder bei gelinder Wärme wirkt, ſind von der Thionurſäure ſehr verſchieden; ſie ſcheinen eine Verbindung des Alloxans mit ſchwefliger Säure (alloxanſchweflige Säure) zu ſeyn, die mit Kali ein kryſtalliſirbares Salz bildet. Wird die Alloxanlöſung mit überſchüſſiger ſchwefliger Säure gekocht, ſo entſteht übrigens Alloxantin.

Uramil.

Wöhler und Liebig, Ann. d. Pharm. XXVI, 274.

4244. Das Uramil iſt ein Zerſetzungsprodukt aus der Thionurſäure, die man als waſſerfreies doppeltſchwefelſaures Uramil betrachten könnte. Seine Formel iſt:

$$C_{16}\,Az_6\,H_{10}\,O_6.$$

Das Uramil kryſtalliſirt theils in harten, glänzenden federartig vereinigten langen Nadeln, theils in einzelnen atlasglänzenden Kryſtällchen; in warmem Waſſer iſt es wenig löslich und in kaltem Waſſer unlöslich. Es löst ſich in Aetzlaugen und wird daraus durch Säuren wieder unverändert präcipitirt; die geringſte Spur Ammoniak in der Luft färbt es roſenroth. Wird die ammoniakaliſche Auflöſung des Uramils der Luft ausgeſetzt, ſo färbt ſie ſich purpurroth und ſetzt metalliſch glänzende Kryſtallnadeln ab. Durch kochende Kalilauge wird das Uramil in Uramilſäure verwandelt. In Berührung mit leicht reducirbaren Metalloxyden, wie Queckſilberoxyd und Silberoxyd, wird das Uramil in der Kochhitze in Murexid verwandelt und gleichzeitig Queckſilber oder Silber metalliſch ausgeſchieden.

Concentrirte Salpeterſäure verwandelt das Uramil in Alloxan. Von concentrirter Schwefelſäure wird es aufgelöst und durch Waſſer aus dieſer Auflöſung wieder präcipitirt.

Die Bildung des Uramils durch Zerſetzung des thionurſauren Ammoniaks kann auf folgende Weiſe erklärt werden:

$$\underbrace{C_{16}\,Az_6\,H_{10}\,O_{12}\,S_2,\ 2\,Az_2\,H_8\,O}_{\text{Thionurſaures Ammoniak}} = \underbrace{C_{16}\,Az_6\,H_{10}\,O_6}_{\text{Uramil}} + \underbrace{2\,(SO_3,\ Az_2\,H_8\,O)}_{\text{Schwefelſaures Ammoniak}}.$$

Um das Uramil darzuſtellen, kocht man die Auflöſung des thionurſauren Ammoniaks mit Salzſäure; die Flüſſigkeit trübt ſich bald, und beim Erkalten kryſtalliſirt das Uramil heraus.

Uramilſäure.

Wöhler und Liebig, Ann. d. Pharm. XXVI, 314.

4245. Die Zuſammenſetzung dieſer Säure wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$C_{32}\,Az_{10}\,H_{20}\,O_{15}.$$

Sie iſt ein Produkt der Zerſetzung des Uramils, und wird erhalten, wenn man eine kalt geſättigte Auflöſung von thionurſaurem Ammoniak mit etwas Schwefelſäure vermiſcht und im Waſſerbade abdampft. Nach einiger Zeit ſcheidet ſich die Uramilſäure in Kryſtallen aus, die bei langſamer Kryſtalliſation vierſeitige, durchſichtige, farbloſe Prismen von ſtarkem Glasglanz und bei raſcher Kryſtalliſation ſeidenglänzende feine Nadeln darſtellen. Sie iſt in warmem Waſſer löslicher als in kaltem; 3 Theile kochenden Waſſers ſind zu ihrer Auflöſung hinreichend, während ſie vom kalten Waſſer 6 bis 8 Theile hierzu erfordert. Ihre Auflöſung reagirt ſchwach ſauer und wird beim Erhitzen ſchwach roſenroth. In concentrirter Schwefelſäure iſt ſie ohne Färbung und Gasentwicklung löslich; beim Kochen mit concentrirter Salpeterſäure wird ſie gelb und liefert beim Abdampfen der Löſung weiße kryſtalliniſche ſehr ſchwer lösliche Schuppen oder Körner, welche in Alkalien löslich ſind und daraus durch Eſſigſaure als weißes Pulver präcipitirt werden. Mit den Alkalien bildet die Uramilſäure lösliche kryſtalliſirbare Salze, in deren Auflöſungen durch Kalk- und Barytſalze ſchwer lösliche Niederſchläge und durch Silberlöſung ein unlöslicher weißer Niederſchlag entſtehen.

Die Bildung der Uramilſäure kann erklärt werden, wenn man annimmt, daß zu 2 Atomen Uramil 3 At. Waſſer treten, während ſich davon die Elemente von 1 At. Ammoniak trennen. Erwärmt man das Uramil lange mit verdünnter Schwefelſäure, ſo entſteht ebenfalls Uramilſäure, welche aber durch zu langes Kochen in dimorphes Alloxantin verwandelt wird.

Alloxantin.

Wöhler und Liebig; Ann. d. Pharm. XXVI, 262. — Gregory, J. f. prakt. Chem. XXXII, 276. — Schlieper, Ann. d. Chem. u. Pharm. LVI, 20.

4246. Dieſe Subſtanz iſt von Prout unter den Produkten der Zerſetzung der Harnſäure durch Salpeterſäure entdeckt worden. Wöhler und Liebig haben ſie auf dieſelbe Weiſe und auch durch Behandlung des Alloxans mit desoxydirenden Stoffen erhalten.

Ihre Zuſammenſetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C_{16}\,Az_4\,H_{10}\,O_{10}$, welche gibt:

C_{16}	611,48	30,16
Az_4	354,08	17,46
H_{10}	62,39	3,06
O_{10}	1000,00	49,32
1 At. Alloxantin. . .	2027,95	100,00.

Wählt man zur Darſtellung des Alloxantins die Harnſäure, ſo läßt man 1 Theil derſelben mit 32 Theilen Waſſer kochen und ſetzt ſo lange nach und nach verdünnte Salpeterſäure hinzu, bis die Harnſäure vollkommen aufgelöst iſt, worauf man die Auflöſung bis auf ⅔ abdampft. Nach einiger Zeit ſetzt ſich das Alloxantin in Kryſtallen ab und kann durch neue Kryſtalliſationen gereiniget werden.

Die Bereitung des Alloxantins in großer Menge gelingt ſehr gut, wenn man in die Auflöſung des Alloxans Schwefelwaſſerſtoffgas leitet. Mit Vortheil kann man ſich zu dieſer Bereitung der rohen Mutterlaugen des Alloxans bedienen. Zu dieſem Zwecke ſättiget man den größten Theil der vorhandenen freien Säure durch Kreide oder Soda, und ſättiget dann ⅚ der Flüſſigkeit vollkommen mit Schwefelwaſſerſtoffgas, es ſchlägt ſich zuerſt Schwefel nieder und dann ſcheiden ſich mit dieſem gemengt Alloxantin-Kryſtalle in großer Menge ab. Durch die Einwirkung des Schwefelwaſſerſtoffs wird das Alloxan zu Alloxantin reducirt; bei einem kleinen Theile desſelben geht aber die Reduction noch weiter, indem Dialurſäure entſteht; ſetzt man nun zur Flüſſigkeit das andere Sechstel der urſprünglichen Mutterlauge, welches man zurückbehalten hat, ſo zerlegen ſich Dialurſäure und Alloxan gegenſeitig unter Bildung von Alloxantin, deſſen Abſcheidung nach 24 Stunden vollkommen erfolgt iſt. Man trennt die Kryſtalle von der Flüſſigkeit, waſcht ſie mit kaltem Waſſer und trennt ſie durch Auflöſen in kochendem Waſſer und Kryſtalliſiren vom beigemengten Schwefel.

Kochende Schwefelſäure kann das Alloxan ebenfalls in Alloxantin verwandeln, welches herauskryſtalliſirt.

Wöhler und Liebig haben auch dadurch Alloxantin aus Alloxan erhalten können, daß ſie in die kalte, mit Salzſäure vermiſchte Auflöſung des letzteren ein Stück metalliſchen Zinks legten. Ferner wird durch Zinnchlorür aus Alloxanlöſung Alloxantin präcipitirt.

Endlich kann die Zerſetzung des aufgelösten Alloxans durch die Wirkung der galvaniſchen Säule bewerkſtelliget werden; der Sauerſtoff begibt ſich an den poſitiven Pol, während ſich am negativen Pol das Alloxantin als kryſtalliniſche Kruſten anſetzt.

Bei der Vergleichung der rohen Formel des Alloxantins und Alloxans ſieht man, daß zwiſchen dieſen beiden Subſtanzen die nämlichen Beziehungen beſtehen, wie zwiſchen dem blauen und weißen Indigo.

Man hat nämlich:

Alloxan . . . . . $C_{16}\ Az_4\ H_8\ O_{10}$

Alloxantin . . . . . $C_{16}\ Az_4\ H_{10}\ O_{10}$.

Es wäre nach dieſen Formeln und nach der Geſammtheit der Reactionen ſehr natürlich das Alloxantin als ein Hydrür des Alloxans zu betrachten. Aber Wöhler und Liebig ziehen es vor, dieſe beiden Körper für zwei verſchiedene Oxydationsſtufen der Cyanoxalſäure zu erhalten; nach Wöhler und Liebig muß man alſo ſchreiben:

$2\,Ul + O_2 + 4\,H_2\,O$ Alloxan,

$2\,Ul + O \;\; + 5\,H_2\,O$ Alloxantin.

Ul bezeichnet immer die Cyanoxalſäure oder Urilſäure.

Wenn das Alloxantin durch die Wirkung der Schwefelſäure auf Alloxan entſteht, ſo verwandeln ſich zwei At. Alloxan durch Dazwiſchenkunft der Elemente von 3 At. Waſſer in 1 At. Alloxantin, 3 At. Oxalſäure, 2 At. Ammoniak und 2 At. Kohlenſäure.

Das Alloxantin beſitzt folgende Eigenſchaften:

Es kryſtalliſirt in ſchiefen vierſeitigen kurzen Prismen, welche Kryſtalle farblos ſind, aber an ammoniakhaltiger Luft roth werden und einen grünen metalliſchen Schiller annehmen. Bei 150° verlieren ſie 3 Atome Waſſer.

Das Alloxantin iſt ſchwer löslich in kaltem, leichter löslich in ſiedendem Waſſer, die Auflöſung röthet Lackmus; wird es mit Chlorwaſſer erwärmt, ſo verwandelt es ſich in Alloxan; aus Silberſalzen reducirt es das Silber und wird ebenfalls zu Alloxan. Erhitzt man das Alloxantin mit Silberoxyd, ſo enthält die Flüſſigkeit oxalurſaures Silberoxyd.

Braunes Bleihyperoxyd zerſetzt das Alloxantin unter Einfluß des kochenden Waſſers in Harnſtoff; gleichzeitig entſteht kohlenſaures Bleioxyd.

Gießt man in eine kochende Alloxantinlöſung einige Tropfen Salpeterſäure, ſo bildet ſich ſogleich Alloxan, welches in der concentrirten Flüſſigkeit kryſtalliſirt.

Setzt man zu einer heißen Alloxantinlöſung Ammoniak, ſo färbt ſie ſich purpurroth, welche Farbe aber in der Wärme oder beim Erkalten wieder verſchwindet. Setzt man hingegen zur Alloxantinlöſung tropfenweiſe Salpeterſäure, ſättiget dann mit Ammoniak und erhitzt ein wenig, ſo nimmt die Flüſſigkeit eine ſehr dunkle und bleibende purpurrothe Farbe an. Bei dieſer Reaction entſteht Murexid.

Durch die fixen Alkalien wird das Alloxantin zerſetzt; Barytwaſſer bringt in ſeiner Löſung einen veilchenblauen Niederſchlag hervor, der beim Erhitzen weiß wird und dann wieder verſchwindet; ſpäter fällt alloxanſaurer Baryt nieder. Auch beim längeren Stehen verliert die Alloxantinlöſung die Eigenſchaft, mit Barytwaſſer einen anfangs violetten Niederſchlag zu geben; eine ſolche Auflöſung gibt dann beim Verdampfen Kryſtalle, welche alle Eigenſchaften der Alloxanſäure beſitzen.

Alliturſäure. Das Alloxantin erleidet, wenn man ſeine Auflöſung mit überſchüſſiger Salzſäure raſch bis auf ein kleines Volumen einkocht, eine theilweiſe Zerſetzung, wobei eine neue Säure, die Alliturſäure entſteht, welche bei der Behandlung der Maſſe mit Salpeterſäure ungelöst zurückbleibt und durch Umkryſtalliſiren aus Waſſer gereiniget werden kann.

Dieſe Säure löst ſich in ungefähr 15 bis 20 Theilen kochenden Waſſers zu einer gelblichen Flüſſigkeit auf und ſcheidet ſich beim Erkalten als voluminöſes kryſtalliniſches Pulver aus. Mit Ammoniak bildet ſie ein in glänzenden Nadeln kryſtalliſirendes Salz. Beim Erwärmen mit Salpeterſäure erleidet ſie keine Veränderung. Die Zuſammenſetzung dieſer Säure wird ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{12}\,Az_4\,H_4\,O_5 + H_2\,O.$$

Beim Erwärmen mit Kalilauge wird die Alliturſäure unter Entwicklung von Ammoniak zerſetzt; Säuren präcipitiren aus der alkaliſchen Auflöſung einen weißen Körper, welcher beſteht aus:

$$C_{36}\,Az_{10}\,H_{16}\,O_{18} + Kl\,O.$$

Der in dieſer Kaliverbindung vorhandene Stoff könnte aus 3 At. Alliturſäure durch Bindung von 2 At. Waſſer und 4 At. Sauerſtoff und Abgabe von 1 At. Ammoniak entſtanden ſeyn.

Diliturſäure. Wird die bei der Ausſcheidung der Alliturſäure aus dem mit Salzſäure behandelten Alloxantin mittelſt Salpeterſäure erhaltene ſaure Flüſſigkeit, welche namentlich Salpeterſäure, Alloxan und Parabanſäure enthält, mit Schwefelwaſſerſtoff behandelt und nach Abfiltration des gebildeten Alloxantins und Zuſatz von etwas Salpeterſäure eingedampft, ſo bildet ſich, bevor die Parabanſäure kryſtalliſirt, ein gelblichweiſſer Niederſchlag, welcher das Ammoniakſalz einer neuen Säure, der Diliturſäure iſt. Durch Auflöſen in heißem Waſſer und Umkryſtalliſiren kann daſſelbe rein erhalten werden; es bildet dann prachtvoll glänzende gelbe Blättchen, die in kaltem Waſſer faſt unlöslich, vollkommen unlöslich in Ammoniak und unter Ammoniakentwicklung löslich in verdünnter Kalilauge ſind. Merkwürdiger Weiſe kann dieſem Salze das Ammoniak nicht entzogen werden; es iſt unlöslich und unzerſetzbar durch concentrirte Salpeterſäure; in concentrirter Schwefelſäure löst es ſich leicht auf und wird daraus durch Waſſer wieder unverändert präcipitirt. Die Conſtitution dieſes ſauren Ammoniakſalzes wird ausgedrückt durch die Formel $C_{16} Az_6 H_2 O_8 + \left\{ \begin{matrix} Az_2 H_8 O \\ H_2 O \end{matrix} \right.$.

Mit Kali bildet die Diliturſäure ein neutrales und ein ſaures Salz. Das neutrale Salz erhält man durch Kochen des Ammoniakſalzes mit verdünnter Kalilauge und Präcipitation aus der Auflöſung durch Alkohol als glänzende, ſchön citronengelbe Nadeln. Beim Erhitzen verpufft es und verwandelt ſich ohne Abſcheidung von Kohle in cyanſaures Kali, Kohlenſäure und Cyanſäure. Seine Formel iſt: $C_{16} Az_6 H_2 O_8 + 2 KlO + 3 aq.$

Das ſaure Kaliſalz fällt als gelblichweißes Pulver aus der Löſung des neutralen Salzes durch Zuſatz von Säuren heraus. Es hat zur Formel: $C_{16} Az_6 H_2 O_8 + \left\{ \begin{matrix} KlO \\ H_2 O \end{matrix} \right. + aq.$

Diliturſaures Silberoxyd fällt beim Vermiſchen der Auflöſung des neutralen Kaliſalzes mit ſalpeterſaurem Silberoxyd als lebhaft citronengelber Niederſchlag heraus, der beim Erhitzen faſt wie ein knallſaures Salz verpufft. Es beſteht aus $C_{16} Az_6 H_2 O_8 + 2 Ag O$.

Man ſieht, daß die Dilíturſäure die Elemente von 3 At. Cyanſäure, 2 At. Kohlenſäure und 1 At. Waſſer enthält, wodurch das Verhalten ihrer Salze in der Hitze erklärt wird.

Dialurſäure.

Wöhler und Liebig, Ann. d. Pharm. XXVI, 276. — Gregory, Journ. f. prakt. Chem. XXXII, 277.

4247. Dieſe Säure erhält man in Verbindung mit Ammoniak, wenn man in eine kochende Auflöſung des Alloxantins Schwefelwaſſerſtoffgas leitet und die ſaure, vom Schwefel befreite Flüſſigkeit mit Ammoniak ſättiget. Das dialurſaure Ammoniak bildet ein weißes Salz, welches an der Luft bei 100° blutroth wird. Löst man dieſes Salz mit Hülfe von Wärme in einem Ueberſchuß von verdünnter Salzſäure auf, ſo ſcheidet die Flüſſigkeit beim Erkalten die Dialurſäure in Kryſtallen aus.

Dieſe Säure beſitzt ſtark ſaure Reaction, neutraliſirt leicht die alkaliſchen Baſen, geht aber im ungebundenen Zuſtande, d. h. in wäſſeriger Löſung, der Luft ausgeſetzt, nach und nach in Alloxantin über, wobei ſie ohne Zweifel Sauerſtoff abſorbirt. Man hat dieſer Säure den Namen Dialurſäure gegeben, weil ihre Zerſetzungsprodukte nicht jenen analog ſind, welche in der Vorſtellung von der Urilſäure oder Cyanoxalſäure geliefert werden.

Die freie Dialurſäure hat zur Formel:

$$C_{16} Az_4 H_6 O_7 + H_2 O.$$

Sie enthält alſo die Elemente der Cyanoxalſäure und von 4 At. Waſſer.

Das dialurſaure Ammoniak beſteht aus:

$$C_{16} Az_4 H_6 O_7 + Az_2 H_8 O.$$

Dampft man das dialurſaure Ammoniak mit verdünnter Schwefelſäure ein, ſo erhält man Kryſtalle von dimorphem Alloxantin, welches vom gewöhnlichen Alloxantin nur in der Form verſchieden iſt.

Murexid.

(Purpurſaures Ammoniak.)

Prout, Ann. de Ch. et de Phys. VIII, 201; auch Schweigg. Journ. XXIV, 311; auch Trommsd. n. Journ. III, No. 1, 91. Ann.

de Chim. et de Phys. XI, 48. — Wöhler und Liebig, Ann. der Pharm. XXVI, 319. — Fritſche, J. f. prakt. Chem. XVII, 50. — Gregory, J. f. prakt. Chem. XXII, 374; auch Ann. d. Ch. u. Pharm. XXXIII, 334.

4248. Das Murexid gehört zu den merkwürdigſten Produkten, die aus der Harnſäure entſtehen.

Es bildet jene goldgrün glänzenden Kryſtalle, welche Prout zuerſt aus der Auflöſung der Harnſäure in Salpeterſäure beim Vermiſchen mit Ammoniak erhalten und als purpurſaures Ammoniak beſchrieben hat.

Nach den Analyſen von Wöhler und Liebig kann man für das Murexid folgende Formel annehmen:

$$C_{40}\,Az_{16}\,H_{20}\,O_{14},$$

oder noch beſſer die Formel:

$$C_{24}\,Az_{10}\,H_{12}\,O_{8}.$$

Wöhler und Liebig geben dieſer zweiten Formel den Vorzug, weil ſie am beſten für die meiſten ganz anomalen Reactionen paßt, welche bei den verſchiedenen Zerſetzungen dieſes Körpers unter dem Einfluſſe der Säuren und Alkalien ſtatt finden.

Fritſche hatte nach ſeinen eigenen Analyſen die Formel

$$C_{32}\,Az_{12}\,H_{16}\,O_{11}$$

angenommen, allein dieſelbe paßt nicht für alle Reactionen.

Das Murexid bildet ſich in einer Menge von Fällen. Jedesmal, wenn man eines der aus der Harnſäure entſtandenen Produkte bei Abſchluß oder Zutritt der Luft mit Ammoniak behandelt, gibt man zur Bildung des Murexids Veranlaſſung. Wir begnügen uns, hier folgende zwei Verfahrungsarten zu ſeiner Bereitung mitzutheilen.

Man löst 1 Theil Alloxantin und 2,7 Theile Alloxanhydrat in kochendem Waſſer auf; hat ſich die Temperatur auf 70° erniedriget, ſo ſättiget man mit kohlenſaurem Ammoniak, wobei man einen Ueberſchuß des letzteren vermeidet; nach einigen Minuten fällt in der dunkel purpurfarbigen Flüſſigkeit eine Maſſe von Murexidkryſtällchen nieder. Zweckmäßig iſt es, zuvor an kleinen Mengen zu verſuchen, wie viel man von beiden Flüſſigkeiten braucht, um die möglichſt größte Menge Mu-

rexids ohne gleichzeitige Bildung eines rothen Pulvers zu erhalten.

Man bekommt auch Murexid, wenn man ein Gemeng gleicher Theile Queckſilberoxyds und Uramils mit ungefähr 40 Theilen Waſſers unter Zuſatz von etwas Aetzammoniak erwärmt. Hat die Flüſſigkeit eine purpurrothe Farbe angenommen, ſo filtrirt man ſie, worauf ſie allmählich Murexid-Kryſtalle ausſcheidet.

Die vorhergehende Reaction kann ſehr gut erklärt werden, wenn man die Formel $C_{24} Az_{10} H_{12} O_8$ annimmt, um die Zuſammenſetzung des Murexids auszudrücken; denn 2 Atome Uramil und 3 At. Sauerſtoff vom Queckſilberoxyd können 1 At. Murexid, 1 At. Alloranſäure und 3 At. Waſſer geben.

Um das Murexid aus der Auflöſung der Harnſäure in Salpeterſäure zu erhalten, befeuchtet man in einer Porzellanſchale einen Theil Harnſäure mit 32 Theilen Waſſer, erhitzt das Gemeng zum Kochen und gießt nach und nach in kleinen Portionen Salpeterſäure von 1,425, die man zuvor mit der doppelten Gewichtsmenge Waſſers verdünnt hat, hinzu, wobei man jedesmal das bei jedesmaligem Zuſatz der Salpeterſäure ſtatt findende Aufbrauſen abwartet.

Man hört mit dem Zuſatz der Salpeterſäure auf, wenn nur mehr eine Spur Harnſäure vorhanden iſt, bringt die Flüſſigkeit zum Kochen, filtrirt und läßt ſie langſam eindampfen, wobei man ein beſtändiges leichtes Aufbrauſen bemerkt. Bei einer gewiſſen Concentration färbt ſich die Flüſſigkeit; man hört mit dem Abdampfen auf, ſobald ſie eine zwiebelrothe Farbe angenommen hat; worauf man ſie bis auf 70° abkühlen läßt und dann mit Waſſer verdünntes Aetzammoniak hinzuſetzt.

Der Erfolg der Operation hängt von der Menge des Ammoniaks und der Temperatur ab. Die Flüſſigkeit muß einen ſehr ſchwachen Ueberſchuß von Ammoniak enthalten und darf weder kalt noch über 70° heiß ſeyn, denn in dem einen Fall wird die Verbindung durch das freie Ammoniak zerſtört, während ſie ſich im andern nicht bildet. Die Flüſſigkeit iſt ſo intenſiv purpurroth gefärbt, daß ſie wie undurchſichtig ausſieht, weßhalb es unmöglich iſt, ſie durch Reagenspapiere zu prüfen; der Geruch

entſcheidet bei einiger Uebung am beſten hinſichtlich der gehörigen Menge Ammoniaks.

Während und nach dem Erkalten ſcheiden ſich die prächtigen, metalliſch grün glänzenden Kryſtalle des Murexids aus; ſie ſind meiſtens gemengt mit einem rothen flockigen Pulver, von dem ſie durch verdünntes Ammoniak, was dieſe rothe Subſtanz auflöst, leicht befreit werden können.

Das Murexid iſt kein Ammoniakſalz; es gehört vielmehr zur Klaſſe der Amide, aber es gibt keine mit jenen vergleichbare Reaction, die man bei der Einwirkung von Baſen oder Säuren auf die Amide beobachtet. Seine Zerſetzungsprodukte ſind zahlreich und veränderlich, weßhalb ſeine Formel ungewiß wird.

Das Murexid kryſtalliſirt in kleinen, kurzen, vierſeitigen Prismen, wovon zwei Flächen, wie die Flügeldecken der Goldkäfer oder Cantharidenǝ, das Licht metalliſchgrün zurückwerfen, während die beiden anderen Flächen eine Einmiſchung von Braun zeigen. Bei durchgehendem Lichte ſind die Kryſtalle granatroth; ihr Pulver iſt röthlichbraun und wird unter dem Polirſtahl glänzend, metalliſchgrün. In kaltem Waſſer löst ſich das Murexid ſchwierig, färbt aber daſſelbe prächtig purpurroth; in Alkohol und Aether iſt es unlöslich. Läßt man Murexid mit einer kleinen Menge Waſſers bis zur Auflöſung kochen, ſo erhält man beim Erkalten kein Murexid mehr, ſondern eine gelbe gallertartige Subſtanz. In Kalilauge löst ſich das Murexid mit prächtig indigblauer Farbe auf, die in der Wärme verſchwindet.

Die Auflöſung des Murexids in warmem Waſſer gibt mit Metallſalzen gefärbte Niederſchläge.

Nach Liebigs Bemerkung ſind die von Fritſche angenommenen Formeln für die in Murexidlöſung durch Salze entſtehenden Niederſchläge wenig annehmbar; er glaubt, daß neue Unterſuchungen zur Aufklärung der wahren Conſtitution des Murexids nothwendig ſeyen.

Aus dem Murexid entſteht unter verſchiedenen Einflüſſen ein Produkt, welches man weiter unten unter dem Namen Murexan beſchrieben findet. Bringt man zur Flüſſigkeit, aus welcher man das Murexan abgeſchieden hat, ſalpeterſaures Silberoxyd, ſo färbt ſie ſich ſchwarz und nach einiger Ruhe ſcheidet

ſich daraus metalliſches Silber ab; ſie verhält ſich alſo gerade ſo wie eine Flüſſigkeit, in der ein wenig Alloxantin aufgelöst iſt.

Ammoniak bringt in der vom ausgeſchiedenen Silber abfiltrirten Flüſſigkeit einen dicken weißen Niederſchlag hervor, der beim Kochen gelb wird, ohne ſich aufzulöſen; in dieſer Beziehung verhält ſie ſich wie eine mit Ammoniak vermiſchte Alloxanlöſung.

Zerſetzt man das Murexid mit Salzſäure und vermiſcht die ſaure Flüſſigkeit nach Abſcheidung des Murexans mit Barytwaſſer, ſo bildet ſich ein dicker, hellvioletter Niederſchlag, welche Reaction ebenfalls die Gegenwart des Alloxantins anzeigt.

Der Niederſchlag iſt zwar nicht ſo dunkel violett gefärbt wie jener durch reines Alloxantin gebildete; allein er iſt auch nicht farblos, wie der vom reinen Alloxan. Schwefelwaſſerſtoffgas entfärbt die Auflöſung des Murexids augenblicklich; es präcipitiren ſich ſeidenglänzende Blättchen von Murexan, und die Flüſſigkeit gibt mit Barytwaſſer unter Ammoniakentwicklung einen dunkelvioletten Niederſchlag; es iſt klar, daß hier das frei gewordene Alloxan durch den Schwefelwaſſerſtoff in Alloxantin verwandelt wurde.

Läßt man Murexid mit Kalilauge kochen, bis die tief indigblaue Farbe verſchwunden iſt, ſchlägt durch Salzſäure das Murexan nieder und neutraliſirt die Flüſſigkeit genau durch Ammoniak, ſo bringt ſie in Baryt- und Kalkſalzen keinen Niederſchlag mehr hervor; ſetzt man aber zu dieſer Miſchung Ammoniak, ſo entſtehen weiße dicke Flocken, welche auf Zuſatz von vielem Waſſer wieder verſchwinden. Dieſe Reaction charakteriſirt den alloxanſauren Baryt und Kalk.

Zerlegt man das Murexid durch verdünnte Schwefelſäure und vermiſcht die Flüſſigkeit kalt mit Barytwaſſer, ſo lange als noch ein Niederſchlag entſteht, ſo wird ſowohl alle Schwefelſäure als auch alles Alloxan und Alloxantin bis auf geringe Spuren gefällt.

Filtrirt man die Flüſſigkeit vom Niederſchlag ab, verſetzt ſie zur Entfernung des freien Baryts mit kohlenſaurem Ammoniak, filtrirt wieder und dampft nun bis auf ein geringes Vo-

lumen ein, ſo erhält man mit Salpeterſäure Kryſtalle von ſalpeterſaurem Harnſtoff

Neutraliſirt man die durch Zerſetzung des Murexids mittelſt Schwefelſäure erhaltene Flüſſigkeit mit kohlenſaurem Ammoniak und dampft ſie bei ſehr gelinder Wärme ein, ſo verliert ſie nach einiger Zeit die angenommene rothe Farbe, und man erhält eine kryſtalliniſche Maſſe, worin man leicht alloxanſaures Ammoniak, gemengt mit ſchwefelſaurem Ammoniak erkennen kann. Wird die nämliche Auflöſung mit Ammoniak und Silberauflöſung vermiſcht, ſo erhält man einen weißen Niederſchlag, der bei gelinder Wärme unter Aufbrauſen ſchwarz und zu metalliſchem Silber reducirt wird. Die verdünnte und mit Ammoniak behandelte Auflöſung gibt mit Chlorcalcium einen weißen, ſchleimigen, in mehr Waſſer löslichen Niederſchlag.

Aus allen dieſen Reactionen geht hervor, daß das Murexid bei ſeiner Zerſetzung mit Säuren und Alkalien fünf Produkte liefert, nämlich Ammoniak, Murexan, Alloxan, Alloxantin und Harnſtoff.

Bei der Betrachtung aller dieſer Zerſetzungsprodukte wird man zu glauben veranlaßt, daß das Murexid kein unmittelbarer einfacher Körper, ſondern eine Verbindung mehrerer Amide iſt. Allein wenn man die Zuſammenſetzung des thionurſauren Ammoniaks und ſeine Zerſetzungsweiſe durch Säuren berückſichtiget, ſo ſieht man, daß die hierbei entſtehenden Produkte noch zahlreicher als die Zerſetzungsprodukte des Murexids ſind.

Setzt man nämlich zu einer Auflöſung des thionurſauren Ammoniaks in Waſſer eine zur Sättigung alles Ammoniaks unzureichende Menge einer Säure, und verdampft dann die Flüſſigkeit bei einer dem Kochpunkt nahen Temperatur, ſo beobachtet man folgende Erſcheinungen: Ein Theil des Ammoniakſalzes wird gleich im Anfang zerſetzt, es ſchlägt ſich das dem Murexan entſprechende Uramil nieder; die Flüſſigkeit enthält Schwefelſäure und Ammoniak. Bei gelindem Abdampfen wird der Reſt des Salzes zerſetzt; es präcipitirt ſich eine neue Menge Uramil und außerdem ſcheidet ſich ſaures thionurſaures Ammoniak ab Allein durch die Wirkung der freien Säure auf dasjenige Uramil, welches gelöſt bleibt, entſteht Uramilſäure, welches ſich unter Einfluß deſſelben Agens in Dialurſäure ver-

wandelt. Endlich entſtehen durch Zerſetzung dieſes letzteren Körpers noch zwei andere Produkte, von denen das eine dimorphes Alloxantin iſt. Wir haben alſo nicht weniger als ſieben Zerſetzungsprodukte von einem Körper, der keine Schwefelſäure, ſondern ſchweflige Säure und folglich kein fertig gebildetes Uramil enthält.

Man kann alſo mit einigem Rechte behaupten, daß keiner der durch Zerſetzung des Murexids erhaltenen Körper darin präexiſtirt. Das Murexid wäre demnach ein dem thionurſauren Ammoniak ähnlicher Körper. Man könnte darin die Exiſtenz einer Säure annehmen, die im freien Zuſtande nicht beſtehen kann und ſich in neue Produkte zerſetzt, welche unter Einfluß des Kalis und der Säuren eine weitere Veränderung erleiden.

Da es unmöglich iſt, für dieſe Säure eine rationelle Formel aufzuſtellen, ſo müſſen wir uns darauf beſchränken, die wahrſcheinliche Zerſetzungsweiſe des Murexids anſchaulich zu machen. Wenn man alle Zerſetzungsprodukte des Murexids zuſammenſtellt und 2 Aeq Ammoniak hinzufügt, ſo hat man:

1 At. Alloxan	$C_{16}\,Az_4\,H_8\,O_{10}$
1 At. Alloxantin . . .	$C_{16}\,Az_4\,H_{10}\,O_{10}$
1 At. Murexan . . .	$C_{12}\,Az_4\,H_8\,O_5$
1 At. Harnſtoff . . .	$C_4\,Az_4\,H_8\,O_2$
2 Aeq. Ammoniak . . .	$Az_4\,H_{12}$
	$C_{48}\,Az_{20}\,H_{46}\,O_{27}$.

Dieß ſind die Elemente von 2 Atomen Murexid und 11 At. Waſſer, nämlich:

2 At. Murexid. . . .	$C_{48}\,Az_{20}\,H_{24}\,O_{16}$
11 At. Waſſer . . .	$H_{22}\,O_{11}$
	$C_{48}\,Az_{20}\,H_{46}\,O_{27}$.

Man ſieht daraus, daß das Murexid auf verſchiedene Weiſe entſtehen kann. 1 At. Alloxan, 1 At. Alloxantin und 3 Aeq. Ammoniak können geben 1 At. Murexid, 1 Aeq. alloxanſaures Ammoniak und 8 At. Waſſer.

		=		
1 At. Alloxan . .	$C_{16}\,Az_4\,H_8\,O_{10}$		1 At. Murexid	$C_{24}\,Az_{10}\,H_{12}\,O_8$
1 At. Alloxantin .	$C_{16}\,Az_4\,H_{10}\,O_{10}$		1 At. Alloxanſ.	$C_8\,Az_2\,H_2\,O_4$
3 Aeq. Ammoniak	$Az_6\,H_{18}$		1 Aeq. Ammoniak	$Az_2\,H_6$
	$C_{32}\,Az_{14}\,H_{36}\,O_{20}$		8 At. Waſſer	$H_{16}\,O_8$
				$C_{32}\,Az_{14}\,H_{36}\,O_{20}$.

Aber das Murexid iſt kein unmittelbares Produkt der Einwirkung des Ammoniaks auf Alloxan und Alloxantin; man kann es direct aus Uramil und Silberoxyd hervorbringen, und dieſe Thatſache muß als die Grundlage der Entwicklung ſeiner Bildungsweiſe in allen anderen Fällen betrachtet werden.

Wenn zu 2 At. Uramil der Sauerſtoff von 3 At. Silberoxyd tritt, ſo entſteht 1 At. Murexid und 1 At. Alloxanſäure oder Alloxan.

2 At. Uramil . . $C_{32}\,Az_{12}\,H_{20}\,O_{12}$	=	1 At. Murexid	$C_{24}\,Az_{10}\,H_{12}\,O_8$
3 At. Sauerſtoff O_3		1 At. Alloxanſ.	$C_8\,Az_2\,H_2\,O_4$
$C_{32}\,Az_{12}\,H_{20}\,O_{15}$		3 At. Waſſer	$H_6\,O_3$
			$C_{32}\,Az_{12}\,H_{20}\,O_{15}$.

Murexan.

Wöhler und Liebig, Ann. d. Pharm. XXVI, 327.

4249. Die Zuſammenſetzung des Murexans wird ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{12}\,Az_4\,H_8\,O_5.$$

Dieſe gibt:

C_{12}	458,61	33,64
Az_4	354,08	25,97
H_8	49,91	3,66
O_5	500,00	36,73
	1362,60	100,00.

Es iſt von Prout entdeckt und Purpurſäure genannt worden.

Man erhält es, wenn man das Murexid in Aetzkalilauge löst, die Löſung ſo lange kocht, bis die blaue Farbe verſchwunden iſt und hierauf Schwefelſäure hinzugießt, wodurch das Murexan präcipitirt wird. Löst man Murexid in kochendem Waſſer und vermiſcht dieſe Auflöſung mit Salz- oder Schwefelſäure, ſo wird ebenfalls das Murexan niedergeſchlagen.

Dieſer Körper bildet perlmutterglänzende Blättchen, die in Waſſer und verdünnten Säuren unauflöslich ſind und in Ammoniak und den übrigen Alkalien ſich auflöſen, ohne dieſe zu neutraliſiren. Unter Einfluß der Luft wird die ammoniakaliſche

Auflöſung des Murexans roth und ſcheidet Kryſtalle von Murexid ab.

Aber die rothe Färbung, die in einer ammoniakaliſchen Murexanlöſung durch reinen Sauerſtoff entſteht, verſchwindet bald, und man erhält in dieſem Falle kein Murexid, ſondern an deſſen Stelle ein Ammoniakſalz, welches alle Eigenſchaften des oxalurſauren Ammoniaks beſitzt, deſſen Bildung ſehr gut erklärt werden kann, da die Oxalurſäure bei ſonſt gleichem Verhältniſſe der Elemente nur drei Atome Sauerſtoff mehr enthält als das Murexan.

Verdoppelt man die obige Formel des Murexans, ſo kann man ſich die Umwandlung dieſer Subſtanz in Murexid durch folgende Gleichung erklären:

$$\underset{\text{Murexan.}}{C_{24}Az_8H_{16}O_{10}} + \underset{\text{Ammoniak.}}{H_6Az_2} + O_3 = \underset{\text{Murexid.}}{C_{24}Az_{10}H_{12}O_8} + 5H_2O.$$

Dieſe Reaction iſt von derſelben Art wie jene, welche nach Liebig die Umwandlung des Orcins in Orceïn bedingt, allein wir müſſen bemerken, daß die Reaction nie ſo einfach iſt, indem ſich beſtändig auch Alloxan, Alloxantin, Harnſtoff und Ammoniak bilden, die das Murexid begleiten und Produkte theilweiſer Zerſetzung dieſer letzteren Subſtanz zu ſeyn ſcheinen.

Löst man Uramil bis zur Sättigung in heißer Kalilauge auf, ſo entwickelt ſich Ammoniak und man erhält eine klare, etwas gelbe Auflöſung, welche noch ſchneller als Indigküpe Sauerſtoff aus der Luft abſorbirt und ſich dunkel purpurroth, beinahe violett färbt.

Läßt man dieſe Flüſſigkeit über Nacht an der Luft ſtehen, ſo findet man ſie mit einer großen Menge goldgrün glänzender Prismen angefüllt, welche dem Murexid ausnehmend ähnlich ſind. Dieſe Kryſtalle ſind aber härter und durchſcheinender wie jene des Murexids; nach dem Erhitzen hinterlaſſen ſie einen alkaliſchen Rückſtand, ſo daß es ſcheint, als ob Kalium dem Ammonium ſubſtituirt worden wäre. Die Kaliflüſſigkeit, aus der ſich dieſe Kryſtalle abſetzen, iſt neutral; ſie enthält dem ganzen Verhalten nach mesoxalſaures oder alloxanſaures Kali.

Hydurilſäure.

Schlieper, Ann. d. Chem. u. Pharm. LVI, 11.

Bei der Einwirkung einer Salpeterſäure von 1,25 ſpec. Gewicht auf Harnſäure hat Schlieper aus der vom gebildeten rohen Alloxan abfiltrirten und noch weiter concentrirten Mutterlauge die Ausſcheidung eines gelben kryſtalliniſchen Pulvers beobachtet, welches das ſaure Ammoniakſalz einer neuen Säure, der Hydurilſäure war.

Durch nochmaliges Auflöſen in kochendem Waſſer, Entfärben mit Thierkohle und Umkryſtalliſiren konnte dieſes Ammoniakſalz weiß erhalten werden. Durch Kochen deſſelben mit Kalilauge und Vermiſchen der heißen Löſung mit Salzſäure wurde die Hydurilſäure als lockeres, weißes, kryſtalliniſches, in kaltem Waſſer ſchwer-, in heißem Waſſer leichter lösliches, in Alkohol unlösliches Pulver präcipitirt. Sie zeigte ſich leicht löslich in Alkalien, trieb aus kohlenſauren Salzen beim Erwärmen Kohlenſäure aus und löste ſich in concentrirter Schwefelſäure ohne Schwärzung auf, aus welcher Löſung ſie durch Waſſer nur zu einem kleinen Theil niedergefällt wurde.

Die Conſtitution dieſer Säure kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$C_{24} Az_6 H_6 O_9 + 2 H_2 O.$$

Mit den Alkalien bildete ſie ſaure und neutrale Salze; die Verbindungen mit Baryt, Blei- und Silberoxyd wurden durch Vermiſchen des Ammoniakſalzes mit den betreffenden Metalloxydſalzen als weiße Niederſchläge erhalten. In den ſauren Salzen fand man nur 1 Atom, in den Neutralſalzen aber beide Atome des Hydratwaſſers durch ein gleiches Aequivalent Baſis erſetzt.

Man kann die Hydurilſäure als eine Verbindung von Urilſäure oder Cyanoxalſäure mit Waſſer betrachten.

3 At. Cyanoxalſ. $C_{48}Az_{12}\quad O_{12}$
10 At. Waſſer. $H_{20}O_{10}$

2 At. Hydurilſ. . $C_{48}Az_{12}H_{20}O_{22} = 2(C_{24}Az_6H_6O_9 + 2H_2O)$.

Dieſe Säure, welche Schlieper nur ein einziges Mal erhalten konnte, iſt offenbar durch eine unvollkommene Oxydation der Harnſäure durch verdünnte Salpeterſäure entſtanden.

Nitrohydurilſäure. Durch Einwirkung von Salpeterſäure auf Hydurilſäure hat Schlieper eine Nitroverbindung derſelben als weißes, in heißem Waſſer ſchwer lösliches, in kaltem Waſſer, Alkohol und Ammoniak unlösliches Pulver erhalten, welches ſich in concentrirter Schwefelſäure leicht löste und daraus durch Waſſer wieder gefällt wurde. In Kalilauge zeigte es ſich ohne Ammoniakentwicklung leicht löslich; dieſe Löſung reagirte ſauer und wurde durch Säuren wieder gefällt. Von concentrirter Salpeterſäure wurde die Säure gelöst, aber durch Waſſer nicht wieder abgeſchieden. Beim Erhitzen verpuffte ſie und verbrannte wie Schießpulver. Dieſe Säure beſtand aus

$$C_{16}\,Az_6\,H_4\,O_{14}.$$

Zu ihrer Bildung vereinigten ſich wahrſcheinlich:

2 At. Hydurilſäure	C_{48}	Az_{12}	H_{12}	O_{18}
3 At. Salpeterſäure		Az_6		O_{15}
9 At. Sauerſtoff				O_9
3 At. Nitrohydurilſäure . .	C_{48}	Az_{18}	H_{12}	O_{42}.

Wir können nun auf die gegenſeitige Einwirkung der Salpeterſäure und der Harnſäure einen Rückblick machen, denn es werden dabei, ſo zu ſagen, alle Körper gebildet, deren Entſtehung und Eigenſchaften wir kennen gelernt haben.

Die Harnſäure löst ſich in verdünnter Salpeterſäure auf; durch gegenſeitige Zerſetzug des darin angenommenen Harnſtoffs und der Salpeterſäure entſtehen Kohlenſäure und Stickgas, die ſich entwickeln; auf der andern Seite bleibt eine gewiſſe Menge Ammoniak mit Salpeterſäure verbunden in der Flüſſigkeit. Außer dieſem Ammoniakſalz enthält die Auflöſung noch Alloxantin, Harnſtoff und freie Salpeterſäure.

Wird dieſe Auflöſung erwärmt, ſo verwandelt ſich das Alloxantin in Alloxan, wobei es der Salpeterſäure Sauerſtoff entzieht.

Ein Theil des gebildeten Alloxans wird ſeinerſeits durch die Salpeterſäure in 2 Atome Kohlenſäure und in Parabanſäure zerſetzt.

Ein anderer Theil deſſelben verwandelt ſich in Oxalurſäure, von welcher eine Portion in Harnſtoff und Oxalſäure ſich zerlegt.

Neutraliſirt man die Flüſſigkeit mit Ammoniak, ſo entſteht, wenn das Alloxantin vorherrſcht, durch die Reaction des ſalpeterſauren Ammoniaks auf einen Theil deſſelben Uramil, was niederfällt. Ein anderer Theil des Alloxantins zerſetzt ſich bei Gegenwart von Ammoniak und Alloxan in Murexid, was ſich mit Uramil gemengt in Kryſtallen abſetzt.

Iſt hingegen das Alloxan in größerer Menge in der Auflöſung vorhanden, ſo entſteht einerſeits ebenfalls Murexid, anderſeits wird durch die Wirkung des Ammoniaks auf das freie Alloxan mykomelinſaures Ammoniak gebildet, was als gallertartiger Niederſchlag den Kryſtallen des Murexids beigemengt iſt.

Bei der Sättigung der Flüſſigkeit mit Ammoniak geht die Parabanſäure in Oxalurſäure über, und beim Eindampfen erhält man allmählig oxalurſaures, kleeſaures und ſalpeterſaures Ammoniak und Harnſtoff.

Beim Abdampfen der Auflöſung der Harnſäure in Salpeterſäure für ſich neutraliſirt ſich die ſaure Flüſſigkeit und entwickelt zuletzt Ammoniak. Durch die Oxydation eines Theils des Alloxans auf Koſten des Sauerſtoffs der Salpeterſäure wird auf der einen Seite ſalpetrige Säure, auf der andern Kohlenſäure frei. Die ſalpetrige Säure zerſetzt ſich fortwährend mit dem in der Auflöſung vorhandenen freien Harnſtoff in Stickſtoff und kohlenſaures Ammoniak, und letzteres ſättiget nach und nach vollkommen die freie Salpeterſäure.

Wir wollen an die aus der Harnſäure entſtehenden Produkte einige ſtickſtoffhaltige Subſtanzen anreihen, welche in Blaſenſteinen vorkommen oder im Harn aufgelöst ſind, nämlich das Xanthic- und Cyſtic-Oxyd und die roſige Säure.

Xanthicoxyd.

(Harnoxyd)

Marcet, Schweigg. Journ. XXVI, 29. — Laugier, J. de Chim. méd. V, 513; auch Schweigg. Journ. LVII, 334. — Wöhler und Liebig, Ann. d. Pharm. XXVI, 340; auch Pogg. Annal. XLI, 393. — B. Unger, Pogg. Anal. LXV, 222. Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 18. — Einbrodt, Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 15.

4250. Das Xanthicoxyd findet ſich in der menſchlichen Harnblaſe als Blaſenſteine. Seine chemiſchen Eigenſchaften ſind zuerſt von Marcet beobachtet worden; ſpäter haben Wöhler und Liebig intereſſante Unterſuchungen hierüber bekannt gemacht.

Seine Zuſammenſetzung wird nach Wöhler und Liebig ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{10} Az_4 H_4 O_2 \text{ oder } C_{20} Az_8 H_8 O_4.$$

Dieſe Formel iſt merkwürdig, denn ſie iſt jene der Harnſäure minus 2 Atome Sauerſtoff. Wöhler und Liebig ſchlagen deßhalb vor, den Namen Xanthicoxyd in die Benennung Harnoxyd zu verändern.

Das Xanthicoxyd iſt löslich in kohlenſauren und ätzenden Alkalien und beinahe unlöslich in Waſſer, ſelbſt in heißem, und ebenſo in Salzſäure und Oxalſäure, durch welche letztere Eigenſchaft es ſich vom Cyſticoxyd unterſcheidet. Concentrirte Salpeterſäure löst es ohne Gasentwicklung auf; die Auflöſung hinterläßt beim Verdunſten einen citronengelben Rückſtand, der durch Ammoniak nicht roth gefärbt wird. Von concentrirter Schwefelſäure wird das Xanthicoxyd mit gelblicher Farbe aufgelöst und durch Waſſer aus dieſer Löſung nicht gefällt, wodurch es ſich ebenfalls von der Harnſäure unterſcheidet. Bei der trocknen Deſtillation verhält es ſich in ſoferne der Harnſäure ähnlich, als es dabei viel Blauſäure erzeugt, aber der dabei ſich verflüchtigende brenzliche Stoff hat einen anderen, thieriſchen Geruch, der dem von deſtillirtem Horn ähnlich iſt; zugleich bildet ſich ein Sublimat von kohlenſaurem Ammoniak, aber kein Harnſtoff.

Es wäre vom großem Intereſſe, die Umſtände kennen zu lernen, bei welchen ſich ſtatt der Harnſäure das Xanthicoxyd bildet.

Guanin.

(Xanthin.)

Bodo Unger, J. f. prakt. Chem. XXXII, 507; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. LI, 395. Pogg. Annal. LXV, 222. Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 18. — Einbrodt, Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 15.

Mit dem Namen Xanthin bezeichnet Unger eine Subſtanz, die er aus dem Guano ausgezogen und anfangs für identiſch mit dem Xanthicoxyd gehalten hat, wovon ſie aber deutlich verſchieden iſt, weßhalb wir ſie Guanin nennen wollen.

Um das Guanin darzuſtellen, digerirt man Guano ſo lange mit dünner Kalkmilch, bis die Flüſſigkeit beim Kochen nicht mehr braun, ſondern ſchwach grüngelb gefärbt erſcheint, worauf ſie abfiltrirt und mit Salzſäure neutraliſirt wird. Nach einigen Stunden ſcheidet ſich alles Guanin mit heller Fleiſchfarbe ab, begleitet von etwa der gleichen Menge Harnſäure. Beide werden durch kochende Salzſäure getrennt, welche nur das Guanin auflöst und beim Erkalten eine Verbindung von Salzſäure mit Guanin in Kryſtallen abſetzt. Dieſelbe wird mehrmals umkryſtalliſirt und durch Ammoniak das Guanin daraus abgeſchieden. Seine Ausbeute beträgt etwa $\frac{5}{8}$ Proc. vom Gewichte des angewandten Guano. Die Kalkerde geht mit der braunen Materie eine unlösliche Verbindung ein und löst nur Guanin mit Harnſäure auf. Da aber beide für ſich in Aetzkalk nicht löslich ſind, ſo iſt es wahrſcheinlich, daß der Kalk die Kali- und Natronſalze des Guanos ätzend mache, ſo daß ſie das Guanin mit Leichtigkeit löſen können.

Die Zuſammenſetzung des Guanins wird ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{20}\ Az_{10}\ H_5\ O_2.$$

Das Guanin iſt gelblich, pulverförmig und verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne ſich zu zerſetzen. Es unterſcheidet ſich vom Xanthicoxyd namentlich dadurch, daß es ſich in Säuren auflöst und damit kryſtalliſirbare Verbindungen bildet, welche aber leicht zerſetzt werden können. Nicht bloß Waſſer veranlaßt eine Zerſetzung, ſondern, wenn die Säure flüchtig iſt, ſchon die vermehrte Wärme. Leichter noch als die Säuren löſen Kali- und Natronlauge das Guanin auf, und mit dem Natron kann es kryſtalliſirt erhalten werden. Die Hydrate von Kalk und Baryt löſen es nur äußerſt wenig, auch wenn ſie damit gekocht werden. Dieſe Verbindungen ſind durch die ſchwächſten Säuren zerſetzbar, ſchon durch Kohlenſäure, ja ſelbſt durch Waſſer. Das Guanin verbindet ſich leicht mit Me-

tallſalzen, mit dem Platinchlorid, dem Silberoxyd und den Queckſilberoxydulſalzen.

Cyſtin oder Cyſticoxyd.

(Blaſenoxyd.)

Wollaſton, Ann. de Chim. LXXVI, 22; auch Schweigg. Journ. IV, 193. — Marcet, Schweigg. Journ. XXVI, 23. — Prout, Schweigg. Journ. XXVIII, 183. — Laſſaigne, Ann. de Chim. et de Phys. XXIII, 328; auch Schweigg. Journ. XL, 280; auch Trommsd. n. Journ. IX No. 1, 167. — Walchner, Schweigg. Journ. XLVII, 106. — Stromeyer, Kaſtn. Arch. III, 88. — Buchner, Repert. f. d. Pharm. XXI, 113. — Henry, J. de Pharm. XXIII, 71. — Taylor, Journ. f. prakt. Chem. XIII, 435. — Thaulow, Ann. d. Pharm. XXVII, 197. — Baudrimont u. Malaguti, J. de Pharm. XXIV, 633. — Marchand, J. f. prakt. Chemie. XVI, 251.

4253. Das Cyſtin iſt von Wollaſton entdeckt worden; man findet es, aber ſehr ſelten, in menſchlichen Blaſenſteinen.

Es wird erhalten, wenn man die Steine in Ammoniak löst und die filtrirte Flüſſigkeit freiwillig verdunſten läßt, wo das Cyſtin in rhomboïdalen Blättern kryſtalliſirt.

Prout hat das Cyſtin zuerſt der Elementaranalyſe unterworfen, die von ihm für den Kohlenſtoff, Stickſtoff und Waſſerſtoff erhaltenen Zahlen ſind genau; aber er hat die Gegenwart des Schwefels überſehen und dieſen für Sauerſtoff in Rechnung gebracht. Wir verdanken den Herren Baudrimont und Malaguti eine ſehr intereſſante Arbeit über das Cyſtin. Sie waren die erſten, welche darin den Schwefel aufgefunden und die merkwürdigen Eigenſchaften dieſes Körpers ſorgfältig ſtudirt haben.

Die von Baudrimont und Malaguti vorgeſchlagene Formel, um die Zuſammenſetzung des Cyſtins auszudrücken iſt folgende:

$$C_{12}\,Az_2\,H_{12}O_4\,S_2.$$

Dieſe Zuſammenſetzung iſt durch die Unterſuchungen Thaulows beſtätiget worden.

Das Cyſtin iſt weiß, geſchmacklos, geruchlos, unlöslich in Waſſer und Alkohol, löslich dagegen in Alkalien und in Salz-

ſäure, Schwefelſäure und Salpeterſäure; beim Erhitzen entwickelt es Ammoniak und hinterläßt eine ſchwammige Kohle. Bei dieſer Zerſetzung entweicht auch ein nicht näher unterſuchtes Gas, welches ſich von ſelbſt, wie Phosphorwaſſerſtoff, entzündet. Der knoblauchartige Geruch, den das Cyſtin verbreitet, wenn man es auf glühende Kohlen wirft, iſt ganz charakteriſtiſch. In verdünnter Salzſäure löst ſich das Cyſtin auf; dieſe Auflöſung gibt beim Eindampfen im luftleeren Raume ſehr nette Kryſtalle, die eine waſſerfreie Verbindung von Cyſtin und Salzſäure darſtellen. Dieſe Verbindung wird durch Waſſer theilweiſe unter Abſcheidung von Cyſtin zerſetzt.

Die Salpeterſäure bildet mit dem Cyſtin ebenfalls eine kryſtalliſirte Verbindung.

Obwohl das Cyſtin in wäſſerigem Ammoniak auflöslich iſt, ſo geht es doch mit dieſer Baſis keine Verbindung ein, die man durchs Abdampfen in feſter Form erhalten könnte.

Wird das Cyſtin mit Barytwaſſer gekocht, ſo gibt es Schwefelbaryum und eine beſondere organiſche Subſtanz, die man abſcheiden und reinigen kann. Dieſe Subſtanz, welche eine gelbe, glänzende Maſſe bildet, beſitzt einen ſtarken knoblauchartigen Geruch, iſt löslich in Waſſer und enthält weder Schwefel noch Stickſtoff; übrigens iſt ſie nicht näher unterſucht worden.

Aus dem Vorhergehenden erſieht man, daß das Cyſtin baſiſche Eigenſchaften beſitzt. Bei Annahme obiger Formel muß man nach den Analyſen das ſalpeterſaure Cyſtin als ein anderthalbbaſiſches und die ſalzſaure Verbindung als ein zweibaſiſches Salz betrachten.

Die Cyſtin-Blaſenſteine ſind ſehr ſelten. Die von Baudrimont und Malaguti unterſuchten hat Civiale bei einer Stein-Operation erhalten. Es iſt bemerkenswerth, daß zwei an Stein leidende Brüder beide Cyſtinſteine gehabt haben.

Roſige Säure. Acide rosacique.

Proust, Scher. J. VII, 11. Gehl. n. J. III, 332. — Vauquelin J. de Phys. LXXIII, 157; auch Bulletin de Pharm. V, 416. — Vogel, Schweigg. Journ. XI, 401. — Prout, Schweigg. J. XXVIII, 184.

4252. Dieſe Säure iſt von Proust entdeckt und von Vauquelin und Vogel unterſucht worden.

Sie iſt ſehr ſelten, man findet ſie nur manchmal im Harn, wo ſie in Vereinigung mit Harnſäure jene roſenfarbigen Abſätze darſtellt, die ſich im Harn bei einigen Krankheiten bilden.

Aus dieſen Abſätzen gewinnt man die roſige Säure, wenn man das Sediment mit Waſſer abwäſcht, mit Alkohol auskocht und den alkoholiſchen Auszug abdampft. Die auf ſolche Weiſe dargeſtellte roſige Säure iſt zinnoberroth, geruchlos, beſitzt einen kaum ſauren Geſchmack, röthet aber doch Lackmus. In Waſſer und Alkohol iſt ſie löslich. Sie verbindet ſich mit den Alkalien zu auflöslichen Salzen. Von eſſigſaurem Bleioxyd wird ſie präcipitirt. Sie kann ſich mit der Harnſäure vereinigen.

Schwefelſäure und ſchweflige Säure ertheilen ihr eine dunkelrothe Farbe.

Durch Salpeterſäure ſoll ſie in Harnſäure verwandelt werden.

Die Analyſe der roſigen Säure iſt noch nicht gemacht worden.

Harnſtoff. Urée.

Fourcroy u. Vauquelin, Ann. de Chim. XXXII, 80; auch Crells Annal. 1800, I, 149, 244 u. 342. Annal. du Mus. II, 226; auch Gehl. Journ. VI, 409. — Pfaff, Schweigg. J. V, 162. — Proust, J. de Phys. LVI, 113; auch Gehl. n. J. III, 332. Ann. de Ch. et de Phys. XIV, 265. — Prout, Thoms. Ann. XI, 352; auch Schweigg. J. XXII, 449. — Wöhler, Pogg. Ann. XII, 253. Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 98. — Berzelius, Pogg. Ann. XVIII, 84. — Vauquelin, Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 423; auch Schweigg. Journ. XLII, 52. — Dumas, Ann. de Ch. et de Phys. XLIV, 273; auch Schweigg. J. LXI, 98; auch Pogg. Annal. XIX, 487; auch Trommsd. n. J. XXIII, No. 2, 230. — Liebig, Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVIII, 108. — Regnault, Ann. de Ch. et de Phys. LXVIII, 154; auch J. f. prakt. Ch. XVI, 285; auch Ann. d. Pharm. XXVI, 39. — Henry J. de Pharm. XV, 161; auch Schweigg. Journ. LVI, 102; auch Trommsd. n. Journ. XXI, No. 1, 260. — Lecanu, J. de Pharm. XVII, 649. XXIV, 352; auch J. f. prakt. Chem. XIV, 498. Ann de Ch. et de Phys. LXXIV, 90; auch J. f. prakt. Chemie XXI, 302. — Marchand, J. f. pr. Ch. XI, 449. XIV, 490. XXXIV, 248. XXXV, 481. Pogg.

Ann. LXVI, 317. — Capu. Henry, J. de Pharm. XXV, 133. XXVI, 202. XXVII, 355. — Erdmann, J. f. prakt. Chem. XXV, 506. — Pelouze, Ann. de Ch. et de Phys. 3 sér. VI, 65; auch Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIV, 102; auch J. f. prakt. Chem. XXVIII, 20. — Werther, J. f. pr. Ch XXXV, 51. — Wöhler u. Liebig, Ann. d. Ch. u. Pharm. LIV, 371. — Fehling, Ann. d. Ch. u. Pharm, LV, 249. — Heintz, Pogg. Ann. LXIV, 114. LXVII, 104. — Ragsky, Ann. d. Chem. u. Pharm. LVI, 29.

4253. Der Harnſtoff iſt von Rouelle d. J. im Jahre 1773 entdeckt worden. Fourcroy und Vauquelin haben hierauf ſeine hauptſächlichen Eigenſchaften unterſucht. Die erſten genauen Analyſen des Harnſtoffs hat Prout gemacht, und dieſe Analyſen ſind ſeitdem von Wöhler und Liebig vollkommen beſtätiget worden.

Der Harnſtoff iſt einer der weſentlichen Beſtandtheile, die im Harn der Säugethiere aufgelöst vorkommen. Die Nieren ſcheinen in der That den Hauptzweck zu haben, aus dem Blute den Harnſtoff auszuſcheiden. Dieß iſt wenigſtens die von Prevost und mir in Beziehung auf die Rolle der Nieren ausgeſprochene Meinung. Der directeſte Beweis für dieſe Anſicht würde in der Nachweiſung der Gegenwart des Harnſtoffs im normalen Blute beſtehen; aber bisher hat man ihn darin noch nicht auffinden können. Es iſt ſehr wahrſcheinlich, daß das Blut bei den gewöhnlichen Lebensumſtänden ſo wenig Harnſtoff enthält, daß dadurch ſeine Auffindung in einer ſo zuſammengeſetzten Flüſſigkeit, wie das Blut iſt, verhindert wird. Daß das Blut Harnſtoff enthalte, ſcheint die Thatſache zu beweiſen, daß man ihn darin, wie ich mit Prevost gefunden habe, nach Hinwegnahme der Nieren, nachweiſen kann.

Wöhler war der erſte, der den Harnſtoff auf einfache Art künſtlich erhalten hat. Wir haben nämlich geſehen, daß das cyanſaure Ammoniak durch Erwärmung in Harnſtoff verwandelt werden kann. Das neutrale cyanſaure Ammoniak, $Cy_2\,O, H_8\,Az_2\,O$, enthält genau die Elemente in derſelben Menge wie der Harnſtoff, $C_4\,H_8\,Az_4\,O_2$, ſo daß die Bildung des Harnſtoffs in dieſem Falle von einer bloßen iſomeriſchen Umwandlung des cyanſauren Ammoniaks in Harnſtoff bedingt wird.

Liebig hat auf dieſe Reaction eine Bereitungsmethode des Harnſtoffs gegründet, die einfacher und leichter als jene iſt, welche, wie man weiter unten ſehen wird, auf der Anwendung des Harns beruht.

Welche chemiſche Rolle muß man dem Harnſtoff zuſchreiben, und in welche Gruppe organiſcher Stoffe ſtellt man ihn am zweckmäßigſten? Ich habe vor einigen Jahrn darzuthun geſucht, daß der Harnſtoff zur Klaſſe der Amide gehöre, alſo zu jenen Stoffen, aus welchen mit Beihülfe von Waſſer ein Ammoniakſalz entſtehen kann (2957).

In der That verwandelt ſich der Harnſtoff unter denſelben Umſtänden in kohlenſaures Ammoniak, unter welchen das Oxamid zu oxalſaurem Ammoniak wird.

Die Beziehungen zwiſchen dem Harnſtoff und Oxamid laſſen ſich durch folgende Formeln ausdrücken:

$C_4 O_2, H_4 Az_2$ | Kohlenoxyd-Amidür oder Oxamid.
$C_4 O_2, H_8 Az_4$ | Kohlenoxyd-Doppeltamidür oder Harnſtoff.

Auf ſolche Art wären dieſe Körper binäre Verbindungen deſſelben Radikals und in ihren Eigenſchaften den metalliſchen Chlorüren ähnlich (2957).

Wie auch die innere Conſtitution des Harnſtoffs ſeyn möge, ſo beweiſt uns die Erfahrung, daß dieſer Körper baſiſche Eigenſchaften beſitzt. Damit aber der Harnſtoff unter Einfluß der Säuren die Rolle einer Baſis ſpielen könne, muß gleichzeitig ein Atom Waſſer in die Miſchung treten. Man kann demnach den Harnſtoff zur Gruppe jener organiſchen, ſauerſtoffhaltigen oder ſauerſtofffreien Stoffe zählen, welche unter Mitwirkung von 1 Atom Waſſer ſalzfähige Baſen bilden. Dahin gehören das Melamin, Ammelin, Anilin, das Nicotin, überhaupt die organiſchen Alkalien und das Ammoniak.

Die Präexiſtenz des Harnſtoffes im Urin iſt, obwohl ſie allgemein angenommen wird, doch in letzterer Zeit von Perſoz beſtritten worden; allein die Verſuche Lecanus haben ſie außer Zweifel geſetzt, denn man kann in der That aus dem Urin ohne Mithülfe der Wärme Harnſtoff abſcheiden, wenn man die Flüſſigkeit in der Kälte im luftleeren Raume eindampft.

Cap und Henry haben angenommen, daß der Harnſtoff in Verbindung mit Milchſäure im Harn vorhanden ſey, aber

dieſe Behauptung iſt von Pelouze widerlegt worden, der gezeigt hat, daß Milchſäure und Harnſtoff ſich gar nicht mit einander verbinden können. Zerſetzt man milchſauren Kalk durch oxalſauren Harnſtoff, ſo finden ſich die Milchſäure und der Harnſtoff gemengt aber nicht verbunden in der Flüſſigkeit, aus welcher der Harnſtoff im freien Zuſtande kryſtalliſirt.

Der Harnſtoff ſtellt im reinen Zuſtande lange, vollkommen weiße, nadelförmige, quadratiſche Prismen dar.

Er iſt geruchlos, beſitzt aber einen kühlenden, etwas ſtechenden Geſchmack; ſeine Auflöſung hat keine Wirkung auf die Pflanzenfarben. Sein ſpecifiſches Gewicht iſt 1,35.

Werden die Harnſtoffkryſtalle erhitzt, ſo ſchmelzen ſie bei 120° und zerſetzen ſich hierauf hauptſächlich in Ammoniak und Cyanurſäure. Außerdem werden bei der Deſtillation die Zerſetzungsprodukte der Cyanſäure ſelbſt aufgeſammelt (4191). Bisweilen erhält man bei der trockenen Deſtillation des Harnſtoffes mit der Cyanurſäure einen zweiten Körper im Rückſtand. Beim Auskochen des Deſtillationsrückſtandes mit einer großen Menge Waſſers bleibt dann dieſes Zerſetzungsprodukt zurück, während die Cyanurſäure aufgelöst wird. Es iſt im trocknen Zuſtande ein blendend weißes, der Kreide ähnliches Pulver, welches in ſiedendem Waſſer ganz unlöslich, aber leicht löslich in Säuren und Alkalien iſt und daraus durch Neutraliſation wieder gefällt wird. Durch längere Einwirkung der Säuren und Alkalien wird es in Ammoniak und Cyanſäure zerſetzt. Beim trockenen Erhitzen hinterläßt es einen citronengelben Rückſtand, der beim ſtarken Glühen in Cyangas und Stickgas zerfällt. Die Formel dieſes ſeinem Verhalten nach in die Reihe der Mellonverbindungen gehörenden Körpers iſt nach Wöhler und Liebig $C_{12} Az_8 H_8 O_4$. Nach Gerhardt wäre derſelbe identiſch mit dem Ammelid (4198).

Der Harnſtoff löst ſich bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr in ſeinem gleichen Gewichte kalten Waſſers und in jedem Verhältniſſe im kochenden Waſſer; er iſt löslich in 4 Theilen kalten und 2 Theilen kochenden Alkohols.

Die wäſſerige Auflöſung des Harnſtoffs verändert ſich nur langſam an der Luft und verwandelt ſich in kohlenſaures Ammoniak; aber unter Einfluß gewiſſer, mit dem Harnblaſenſchleim

vergleichbarer ſtickſtoffhaltiger Stoffe erleidet der Harnſtoff ſchnell eine Art Gährung, wobei er die Elemente des Waſſers bindet und ſich ganz in kohlenſaures Ammoniak verwandelt. Wir haben geſehen, daß die grauliche breiige Subſtanz, die ſich in den Urinbehältern abſetzt und bei Zutritt von Luft ſich gebildet hat, im höchſtem Grade die Eigenſchaft beſitzt, den Harnſtoff in kohlenſaures Ammoniak zu verwandeln.

Dieſe Umwandlung geſchieht auch durch Urſachen, welche die weingeiſtige Gährung bedingen; ſo habe ich beobachtet, daß der Harnſtoff zu kohlenſaurem Ammoniak wird, wenn man ihn in Zuckerwaſſer auflöst, zu welchem man ein wenig Bierhefe geſetzt hat.

Die Wirkung der Säuren und Baſen auf die wäſſerige Harnſtofflöſung bietet intereſſante Erſcheinungen dar.

Unter Einfluß der Säuren entwickelt ſich aus der kochenden Flüſſigkeit Kohlenſäure, und es entſteht ein Ammoniakſalz der angewandten Säure; unter Einfluß der Alkalien hingegen entweicht aus der kochenden Füſſigkeit Ammoniak, und es bildet ſich kohlenſaures Alkali; in der Kälte wird dieſe Wirkung nicht beobachtet, was beweist, daß der Harnſtoff kein Ammoniakſalz iſt.

Der Harnſtoff kann ſich mit mehreren Säuren verbinden. Die Verbindungen mit Salpeterſäure, Oxalſäure, Cyanurſäure und Salzſäure kryſtalliſiren und röthen Lackmuspapier; die übrigen Verbindungen kryſtalliſiren nicht. Die Verbindungen des Harnſtoffes mit Sauerſtoffſäuren enthalten 1 Atom waſſerfreie Säure, 1 At. Harnſtoff und 1 At. Waſſer.

Auch mit mehreren Salzen geht der Harnſtoff Verbindungen ein, die aber nur durch ſchwache Verwandtſchaftskraft zuſammengehalten und nur mit ſolchen Salzen ſtattfinden zu können ſcheinen, deren Löſungsvermögen in Waſſer oder Alkohol nicht zu verſchieden iſt von dem des Harnſtoffes. Doch iſt die Verwandtſchaft noch ſtärker als die des Waſſers zu den betreffenden Salzen und widerſteht der Zerſetzung bei den meiſten, ſelbſt wenn die Auflöſung gekocht wird; bei einigen vermag ſogar die Salpeterſäure und Oxalſäure nicht, den Harnſtoff daraus abzuſcheiden.

Bleioxyd kann ſich in der Auflöſung des Harnſtoffes auflöſen.

Dampft man eine Auflöſung des Harnſtoffes mit ſalpeterſaurem Silberoxyd bei einer 50° überſteigenden Temperatur ein, ſo findet eine theilweiſe Zerſetzung in ſalpeterſaures Ammoniak und kryſtalliſirendes cyanſaures Silberoxyd ſtatt. Unterſalpeterſäure zerſetzt den Harnſtoff augenblicklich, wobei gleiche Volumen Kohlenſäure und Stickſtoff entweichen.

Zur Gewinnung des Harnſtoffes aus dem Urin wird dieſer bis zu einem ſehr dünnen Syrup eingedampft und dieſer Syrup mit dem gleichen Volumen von Unterſalpeterſäure freier Salpeterſäure von 24° vermiſcht; man umgibt das Gemiſch mit Eis und rührt um, damit die ſich ausſcheidenden Kryſtalle hart werden. Dieſe Kryſtalle, welche ſalpeterſaurer Harnſtoff ſind, werden geſammelt, mit eiskaltem Waſſer gewaſchen, hierauf abtropfen gelaſſen und zwiſchen Filtrirpapier gepreßt. Man löst ſie dann wieder in Waſſer auf und digerirt die Löſung mit thieriſcher Kohle. Zu dem auf dieſe Weiſe erhaltenen ſalpeterſauren Harnſtoff ſetzt man kohlenſaures Kali, um davon die Salpeterſäure zu trennen, dampft dann zur Trockne ein und behandelt die Maſſe mit höchſt rectificirtem Weingeiſt, welcher den frei gewordenen Harnſtoff auflöst, das ſalpeterſaure und kohlenſaure Kali aber ungelöst läßt. Aus der gehörig concentrirten alkoholiſchen Löſung kryſtalliſirt der Harnſtoff heraus.

Liebig hat vor einiger Zeit ein Verfahren angegeben, nach welchem man den Harnſtoff einfacher und wohlfeiler darſtellen kann. Man mengt 28 Theile gut getrocknetes Blutlaugenſalz und 14 Theile Manganhyperoxyd, beide fein gepulvert, und erhitzt das Gemenge auf einem Eiſenbleche zum ſchwachen Rothglühen, wo es ſich von ſelbſt entzündet und nach und nach verglimmt. Durch häufiges Umrühren hindert man das Zuſammenbacken und befördert den Luftzutritt. Die verglimmte Maſſe wird nach dem Erkalten mit kaltem Waſſer ausgelaugt und die Flüſſigkeit mit 20½ Theilen trockenem ſchwefelſaurem Ammoniak vermiſcht. Sind die Flüſſigkeiten concentrirt, ſo entſteht ſogleich ein Niederſchlag von ſchwefelſaurem Kali, von dem man die Flüſſigkeit durch Abgießen trennt; ſie wird ſodann bei gelinder Wärme eingedampft, wobei ſich fortwährend Kryſtallkruſten von ſchwefelſaurem Kali abſetzen, von denen man, ſo lang es thunlich iſt, die Flüſſigkeit abgießt. Die letztere wird nun ganz

zur Trockne gebracht und mit kochendem Alkohol von 80 bis 90 Proc. behandelt, welcher nur den Harnſtoff löst. Man erhält auf dieſe Weiſe von einem Pfunde Blutlaugenſalz nahe an 4 Unzen ſchön kryſtalliſirten Harnſtoff. Bei dieſer Operation entſteht durchs Glühen des Blutlaugenſalzes mit Braunſtein leicht lösliches cyanſaures Kali, welches mit ſchwefelſaurem Ammoniak ſchwer lösliches ſchwefelſaures Kali und cyanſaures Ammoniak bildet; letzteres verwandelt ſich beim gelinden Erwärmen in Harnſtoff.

4254. Salpeterſaurer Harnſtoff. Die Auflöſung des reinen Harnſtoffes gibt mit Salpeterſäure einen blendend weißen, körnig kryſtalliniſchen Niederſchlag, der ſich in acht Theilen kalten Waſſers löst. Leichter löst er ſich in warmem Waſſer und kryſtalliſirt daraus in breiten Blättern. Nach Regnault hat der ſalpeterſaure Harnſtoff zur Formel:

$$Az_2\,O_5,\ C_4\,Az_4\,H_8\,O_2,\ H_2\,O.$$

Oxalſaurer Harnſtoff. Die Oxalſäure bildet in der Harnſtofflöſung dünne und lange kryſtalliniſche Blätter von rein ſaurem Geſchmack; dieſe Kryſtalle löſen ſich in kaltem Waſſer und noch leichter in warmem Waſſer. Die oxalſauren Alkalien ſcheinen mit dem oxalſauren Harnſtoff Doppelſalze bilden zu können. Der oxalſaure Harnſtoff hat zur Formel:

$$C_4\,O_3,\ C_4\,Az_4\,H_8\,O_2,\ H_2\,O.$$

Cyanurſaurer Harnſtoff. Dieſe Verbindung entſteht im Anfang der Zerſetzung des Harnſtoffes durch die Hitze; auch bildet ſie ſich, wenn man Cyanurſäure mit concentrirter Harnſtofflöſung kocht, die heiße Flüſſigkeit filtrirt und erkalten läßt, wobei man dünne, in Waſſer und Alkohol lösliche Nadeln erhält.

Salzſaurer Harnſtoff. Der Harnſtoff verbindet ſich mit entwäſſertem ſalzſauren Gas; die Verbindung ſtellt anfangs, ſo lange ſie warm iſt, eine blaßgelbe ölartige Flüſſigkeit dar, die beim Erkalten unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu einer blättrig und ſtrahlig kryſtalliniſchen weißen harten Maſſe erſtarrt. Ihre Formel iſt:

$$H_2\,Ch_2,\ C_4\,Az_4\,H_8\,O_2.$$

Die Verwandtſchaft des Harnſtoffes zur Salzſäure iſt indeſſen nur ſehr gering, denn die Verbindung wird an feuchter

Luft nach und nach und ſogleich durch Waſſer in Salzſäure und Harnſtoff zerſetzt.

Harnſtoff und Chlornatrium. Aus einer kalt geſättigten Löſung von gleichen Atomen Chlornatrium und Harnſtoff ſcheiden ſich beim Verdampfen ſehr glänzende rhombiſche Prismen mit ſchiefer Endfläche aus, welche zerfließlich und in Waſſer ſehr leicht löslich ſind; durch waſſerfreien Alkohol wird dieſe Verbindung theilweiſe zerſetzt. Ihre Formel iſt:

$$NaCh_2, C_4 Az_4 H_8 O_2, 2 H_2O.$$

Harnſtoff und Salmiak. Dieſe Verbindung bildet ſich unter den nämlichen Umſtänden wie die vorhergehende. Die Kryſtalle ſind ziemlich voluminös; ſie haben zur Formel:

$$Az_2 H_8 O, C_4 Az_4 H_8 O_2.$$

Harnſtoff und Queckſilberchlorid. Aus wäſſerigen Löſungen erhält man dieſe Verbindung nicht, aber ſie ſcheidet ſich ſogleich während des Erkaltens der Miſchung von kochenden Löſungen des Queckſilberchlorids und Harnſtoffes in abſolutem Alkohol aus. Sie ſtellt ſehr plattgedrückte Kryſtalle von ſchwachem Perlmutterglanz dar, die in Waſſer und Alkohol löslich ſind, aber in dieſen Löſungen leicht zerſetzt werden. Die Formel dieſer Verbindung iſt:

$$2 Hg Ch_2, C_4 Az_4 H_8 O_2.$$

Harnſtoff und ſalpeterſaures Silberoxyd. Vermiſcht man concentrirte wäſſerige Löſungen von gleichen Atomen Harnſtoff und ſalpeterſaurem Silberoxyd, ſo kryſtalliſirt augenblicklich eine Verbindung derſelben in großen glänzenden rhombiſchen Prismen mit ſchiefer Endfläche. Die Kryſtalle ſind in kaltem und warmem Waſſer und Alkohol unzerſetzt löslich; kocht man aber die wäſſerige Löſung, ſo wird die Verbindung nach und nach in ſalpeterſaures Ammoniak und cyanſaures Silberoxyd zerſetzt. Dieſe Verbindung hat zur Formel:

$$AgO, Az_2 O_5 + C_4 Az_4 H_8 O_2.$$

Beim Vermiſchen von 3 bis 4 Atomen ſalpeterſaurem Silberoxyd mit 1 At. Harnſtoff und Verdampfen der wäſſerigen Löſung unter der Luftpumpe erhält man als erſte und zweite Kryſtalliſation die obige Verbindung, dann aber eine Verbindung von 2 At. ſalpeterſaurem Silberoxyd und 1 At. Harnſtoff, $2 AgO, Az_2 O_5 + C_4 Az_4 H_8 O_2$, welche in großen, glänzenden

rhombiſchen Prismen mit gerader Endfläche kryſtalliſirt und ſich faſt ganz ſo wie die vorige Verbindung verhält; zuletzt kryſtalliſirt reines ſalpeterſaures Silberoxyd heraus.

Harnſtoff und ſalpeterſaurer Kalk. Dieſe Verbindung ſcheidet ſich aus einer wäſſerigen oder beſſer alkoholiſchen Löſung bei langſamer Verdunſtung über Schwefelſäure in wohl ausgebildeten, zerfließlichen Kryſtallen aus, deren Form aber nicht näher beſtimmt werden kann. Ihre Formel iſt:

$$CaO, Az_2 O_5 + 3 C_4 Az_4 H_8 O_2.$$

Harnſtoff und ſalpeterſaure Magneſia. Läßt man eine Löſung von ſalpeterſaurer Magneſia und Harnſtoff im abſoluten Alkohol langſam unter der Luftpumpe verdampfen, ſo ſcheiden ſich nach kurzer Zeit große und glänzende rhombiſche Prismen mit ſchiefer Endfläche aus, die zerfließlich ſind, bei 85° ſchmelzen und in höherer Temperatur zerſetzt werden. Dieſe Verbindung hat zur Formel:

$$MgO, Az_2 O_5 + 2 C_4 Az_4 H_8 O_2.$$

Harnſtoff und ſalpeterſaures Natron. Beim Vermiſchen ſehr concentrirter heißer wäſſeriger Löſüngen von ſalpeterſaurem Natron und Harnſtoff zu gleichen Atomen erhält man während des Erkaltens eine Doppelverbindung in langen prismatiſchen Kryſtallen. Dieſe ſind luftbeſtändig, fangen bei 35° zu ſchmelzen an, ſind aber bei 100° noch nicht ganz flüſſig; bei 140° werden ſie zerlegt. In wäſſeriger Löſung läßt ſich das Salz kochen, ohne daß es zerſetzt würde; ſeine Formel iſt:

$$NaO, Az_2 O_5 + C_4 Az_4 H_8 O_2 + 2 H_2 O.$$

An trockner Luft werden die Kryſtalle matt und ſcheinen nach und nach Waſſer zu verlieren.

Ende des ſiebenten Bandes.

Luft nach und nach und ſogleich durch Waſſer in Salzſäure und Harnſtoff zerſetzt.

Harnſtoff und Chlornatrium. Aus einer kalt geſättigten Löſung von gleichen Atomen Chlornatrium und Harnſtoff ſcheiden ſich beim Verdampfen ſehr glänzende rhombiſche Prismen mit ſchiefer Endfläche aus, welche zerfließlich und in Waſſer ſehr leicht löslich ſind; durch waſſerfreien Alkohol wird dieſe Verbindung theilweiſe zerſetzt. Ihre Formel iſt:

$$NaCh_2,\ C_4\,Az_4\,H_8\,O_2,\ 2\,H_2O.$$

Harnſtoff und Salmiak. Dieſe Verbindung bildet ſich unter den nämlichen Umſtänden wie die vorhergehende. Die Kryſtalle ſind ziemlich voluminös; ſie haben zur Formel:

$$Az_2\,H_8\,O,\ C_4\,Az_4\,H_8\,O_2.$$

Harnſtoff und Queckſilberchlorid. Aus wäſſerigen Löſungen erhält man dieſe Verbindung nicht, aber ſie ſcheidet ſich ſogleich während des Erkaltens der Miſchung von kochenden Löſungen des Queckſilberchlorids und Harnſtoffes in abſolutem Alkohol aus. Sie ſtellt ſehr plattgedrückte Kryſtalle von ſchwachem Perlmutterglanz dar, die in Waſſer und Alkohol löslich ſind, aber in dieſen Löſungen leicht zerſetzt werden. Die Formel dieſer Verbindung iſt:

$$2\,Hg\,Ch_2,\ C_4\,Az_4\,H_8\,O_2.$$

Harnſtoff und ſalpeterſaures Silberoxyd. Vermiſcht man concentrirte wäſſerige Löſungen von gleichen Atomen Harnſtoff und ſalpeterſaurem Silberoxyd, ſo kryſtalliſirt augenblicklich eine Verbindung derſelben in großen glänzenden rhombiſchen Prismen mit ſchiefer Endfläche. Die Kryſtalle ſind in kaltem und warmem Waſſer und Alkohol unzerſetzt löslich; kocht man aber die wäſſerige Löſung, ſo wird die Verbindung nach und nach in ſalpeterſaures Ammoniak und cyanſaures Silberoxyd zerſetzt. Dieſe Verbindung hat zur Formel:

$$AgO,\ Az_2\,O_5 + C_4\,Az_4\,H_8\,O_2.$$

Beim Vermiſchen von 3 bis 4 Atomen ſalpeterſaurem Silberoxyd mit 1 At. Harnſtoff und Verdampfen der wäſſerigen Löſung unter der Luftpumpe erhält man als erſte und zweite Kryſtalliſation die obige Verbindung, dann aber eine Verbindung von 2 At. ſalpeterſaurem Silberoxyd und 1 At. Harnſtoff, $2\,AgO,\ Az_2\,O_5 + C_4\,Az_4\,H_8\,O_2$, welche in großen, glänzenden

rhombiſchen Prismen mit gerader Endfläche kryſtalliſirt und ſich faſt ganz ſo wie die vorige Verbindung verhält; zuletzt kryſtalliſirt reines ſalpeterſaures Silberoxyd heraus.

Harnſtoff und ſalpeterſaurer Kalk. Dieſe Verbindung ſcheidet ſich aus einer wäſſerigen oder beſſer alkoholiſchen Löſung bei langſamer Verdunſtung über Schwefelſäure in wohl ausgebildeten, zerfließlichen Kryſtallen aus, deren Form aber nicht näher beſtimmt werden kann. Ihre Formel iſt:

$$CaO, Az_2 O_5 + 3 C_4 Az_4 H_8 O_2.$$

Harnſtoff und ſalpeterſaure Magneſia. Läßt man eine Löſung von ſalpeterſaurer Magneſia und Harnſtoff im abſoluten Alkohol langſam unter der Luftpumpe verdampfen, ſo ſcheiden ſich nach kurzer Zeit große und glänzende rhombiſche Prismen mit ſchiefer Endfläche aus, die zerfließlich ſind, bei 85° ſchmelzen und in höherer Temperatur zerſetzt werden. Dieſe Verbindung hat zur Formel:

$$MgO, Az_2 O_5 + 2 C_4 Az_4 H_8 O_2.$$

Harnſtoff und ſalpeterſaures Natron. Beim Vermiſchen ſehr concentrirter heißer wäſſeriger Löſüngen von ſalpeterſaurem Natron und Harnſtoff zu gleichen Atomen erhält man während des Erkaltens eine Doppelverbindung in langen prismatiſchen Kryſtallen. Dieſe ſind luftbeſtändig, fangen bei 35° zu ſchmelzen an, ſind aber bei 100° noch nicht ganz flüſſig; bei 140° werden ſie zerlegt. In wäſſeriger Löſung läßt ſich das Salz kochen, ohne daß es zerſetzt würde; ſeine Formel iſt:

$$NaO, Az_2 O_5 + C_4 Az_4 H_8 O_2 + 2 H_2 O.$$

An trockner Luft werden die Kryſtalle matt und ſcheinen nach und nach Waſſer zu verlieren.

Ende des ſiebenten Bandes.

Druckfehler im ſiebenten Bande.

S. 32 Z. 3 v. u. l. nun ſt. nur.
S. 38 Z. 3 v. o. l. nach ſt. vor.
S. 53 Z. 1 v. o. l. SO_3 ſt. SO_4.
S. 76 Z. 5 v. o. l. $C_{20}H_{18}O_3$, $3H_2O$ ſt. $C_{20}H_{18}O_3$, H_2O.
S. 79 Z. 2 v. o. der Anmerkung l. $C_{28}H_{10}O_8$ ſt. $C_{28}H_{10}O_6$.
S. 83 Z. 10 v. u. l. 3875 ſt. 3876.
S 135 l. IV. Kapitel ſt. VI. Kapitel und 3904 ſt. 3094.
S. 181 Z. 11 v. o. l. O_7 ſt. O_8.
S. 185 Z. 10 v. u. l. 3929 ſt. 3829.
S. 218 Z. 3 v. o. l. 63,15 ſt. 63,25 und Z. 10 v. u. H_{12} ſt. H_{11}.
S. 219 Z. 7 v. o. l. 5 bis 6 Vol. ſt. 5 bis Vol.
S. 262 Z. 2 v. u. l. Gemeng ſt. Menthen.
S. 267 Z. 20 v. u. l. Helenin ſt. Inulin.
S. 280 Z. 16 v. u. l. Br_4 ſt. Br_2.
S. 283 Z. 4 v. u. l. harzartige ſt. holzartige.
S. 287 Z. 4 v. o. l. 100 ſt. 13,0.
S. 325 Z. 7 v. u. l. $C_{16}H_{12}Az_4$, $2Ch_2H_2$ ſt. $C_{16}H_{12}2Az_4$, Ch_2H_2.
S. 343 Z. 11 v. o. l. wird ſt. werden.
S. 360 Z. 19 v. u. l. anſchießt ſt. anſchließt.
S. 368 Z. 5 v. u. l. Kakodyloxyſuperfluorid ſt. Kakodylſuperfluorid.
S. 403 Z. 3 und 4 v. o. l. Lacca ſt. Laccacas.
S. 410 Z. 10 v. u. l. es ſt. er.
S. 437 Z. 7 v. u. l. rohe ſt. rothe.
S. 439 Z. 8 v. u. l. Benzoënſchwefelſäure ſt. Benzoëſchwefelſäure.
S. 451 Z. 8 v. o. l. gibt es ſt. gibt.
S. 475 Z. 15 v. o. l. Weingeiſt ſt. Weinſtein.
S. 524 Z. 17 v. l. Thon ſt. Thorn.
S. 565 Z. 14 v. u. l. O_{15} ſt. O_{12}.
S. 657 Z. 5 v. u. l. unteren ſt. inneren.
S. 660 Z. 5 v. u. l. CXXXIII ſt. CXXXII.
S. 731 Z. 14 u. 15 v. u. l. dieſer Körper ſt. dieſes Körpers.
S. 763 Z. 13 v. o. l. $Kl Cy_2$ ſt. $Kl_2 Cy_2$.
S. 764 Z. 10 v. o. l. Cy_2, $Az_2 H_8$ ſt. Cy, $Az_2 H_8$.
S. 789 Z. 3 v. u. l. der ſt. die.
S. 797 Z. 3. v. u. l. 4203 ſt. 4023.
S. 802 Z. 16 v. o. l. 339,21. ſt. 339,12.
S. 816 Z. 9 v. u. l. alſo ſt. als.
S. 825 Z. 8 v. u. l. $Cy_6 Fe Kl_2$ ſt. $Cy_6 Fe_2 Kl_2$.
S. 856 Z. 2 v. u. d. Anmerkung l. löslich ſt. unlöslich.
S. 865 Z. 3 v. u. l. Az ſt. Ag.
S. 866 Z. 8. v. u. l. Harnſtoff ſt. Ammoniak.
S. 891 Z. 7 v. o. l. oxalurſaurem ſt. oxalſaurem.
S. 896 Z. 16 v. o. l. halten ſt. erhalten.

Erklärung der Kupfertafeln des ſiebenten Bandes.

Hundert und drei und zwanzigſte Tafel.

Harzgas-Fabrik. Fig. 1, Hauptdurchſchnitt der Fabrik nach X, Y des Hauptgrundriſſes.

Fig. 2, Hauptgrundriß der Fabrik.

A, Platz für die Retorten.

B, Kühlgefäß.

a, Röhre, um den Theer aus dem Kühlgefäß in den Theerbehälter C zu leiten.

t, Röhrenſyſtem, durch welches das Gas zur Verdichtung des Theers ſtreicht, bevor es in den Gaſometer gelangt.

b, Verbindung zwiſchen dem Theerbehälter C und dem Röhrenſyſtem.

d, Röhre, welche das Gas aus dem Gaſometer zum Verbrauch hinausleitet.

C und D, Theerbehälter.

G, Gaſometer.

Hundert und vier und zwanzigſte Tafel.

Harzgas-Bereitung. Retorten zur Deſtillation. Fig. 1, Aufriß des Ofens.

Fig. 2, Querdurchſchnitt des Ofens nach A, B von Fig. 3.

Fig. 3, Längendurchſchnitt des Ofens.

C, Retorte, dicker an den Enden als in der Mitte.

a, Röhre, die durch die verſchließbaren Oeffnungen a′ a′ leicht gereiniget werden kann und das erzeugte Gas in das Kühlgefäß D leitet.

D, Kühlgefäß.

b, Koaks, die in der Retorte liegen und eine große Oberfläche zur Erhitzung darbieten.

d, kleine Schale, auf welche das geſchmolzene Harz fällt, bevor es ſich über die Koaks verbreitet.

e, e Gefäße für das Harz, welches durch einen daran befindlichen Ofen flüſſig erhalten wird.

f, f, eiſerner Stift, der am unteren Ende in eine koniſche Spitze ausläuft und oben mit einer Rolle g verſehen iſt, welche dem Stift die drehende Bewegung mittheilt, die ſie ſelbſt durch den Riemen der Rolle h erhält; außer dieſer drehenden Bewegung empfängt der Stift noch eine andere, von oben nach unten und von unten nach oben gehende mittelſt des Balanciereiſens i, welches durch ein an der Rolle h befindliches excentriſches Rad bald niedergedrückt, bald in die Höhe gehoben wird.

g, g, Rolle, welche die drehende Bewegung dem Stift mittheilt.

h, h, Rolle, welche die drehende und auch die hin und her gehende Bewegung auf die Stifte von zwei Retorten fortpflanzt.

i, i, Balanciereiſen, deſſen eines in eine Gabel auslaufendes Ende den Stift f unter einem Hacken frei umfaßt und folglich, indem es aufwärts oder abwärts geht, den Stift emporhebt oder fallen läßt.

l, Riemen zur Fortpflanzung der Bewegung von der Rolle m auf die Rolle h.

n, Riemen zur Fortpflanzung der Bewegung einer an der Kurbel o befindlichen Rolle auf die Rollen m, m, m.

o, Kurbel, von welcher das ganze Syſtem die Bewegung erhält.

F, Feuerraum des Ofens.

p, Kanäle.

q, Ofenthüre.

r, Retorten-Deckel.

Fig. 4, Detail der Rolle h und des daran befindlichen excentriſchen Rades.

Fig. 5, in eine Spitze auslaufendes Ende des Stiftes f.

Fig. 6, Detail des Balanciereiſens i.

Hundert und fünf und zwanzigſte Tafel.

Apparat für Deſtillation der bei der Harzgasbereitung erhaltenen ätheriſchen Oele.

Fig. 1, Concentrationsapparat.

A, Keſſel, welcher die einzudampfende Flüſſigkeit enthält.

B, Aſchenherd, F, Feuerraum.

C, Kamin, durch welchen die Verbrennungsprodukte und die im Keſſel A gebildeten Gaſe und Dämpfe entweichen.

a, Deckel des Keſſels A.

b, Röhre, welche die Dämpfe aus dem Keſſel A in den Kamin C führt.

c, Theil des Deckels, der nach Belieben zur Beſchickung des Keſſels emporgehoben werden kann.

Fig. 3, Deſtillationsapparat.

Fig. 2, Grundriß des Gefäßes I.

D, Deſtillirblaſe.

E, Röhre, durch welche die Dämpfe in das Kühlrohr gelangen.

G, Kühlrohr, worin ſich die Dämpfe verdichten.

H, Feuerraum.

I, Kanal, durch welchen der Rauch in den Kamin tritt.

J, Kühlgefäß, welches Waſſer zur Verdichtung der Dämpfe enthält.

f, Mannsloch zur Beſchickung der Blaſe; es wird durch einen Deckel verſchloſſen, der mittelſt Bügel und Schrauben g aufgedrückt wird.

h, Hahn zum Ablaſſen des Blaſeninhalts.

i, Oeffnung, welche den Rauch in die Kanäle d führt.

j, Hahn zum Abfluß der verdichteten Dämpfe.

l, Hahn zum Entleeren des Kühlgefäßes J.

m, Träger des Schlangenrohrs.

Hundert und ſechs und zwanzigſte Tafel.

Bereitung des Schiefer- oder Selligue'ſchen Gaſes. Fig. 1 und 2, Ofen zur Deſtillation des Schiefers.

Die erſte Figur zeigt den Durchſchnitt des Ofens ſo, daß man drei Retorten ſieht; die zweite Figur iſt der Grundriß des Apparates.

A, Deſtillationsretorten, welche zur Erleichterung der Beſchickung und des Entleerens ſenkrecht geſtellt ſind; jeder Ofen enthält ſechs Retorten, wovon immer drei in einer Reihe ſtehen.

B, Röhren, welche vom Kopf der Retorten auslaufen und die deſtillirten Gaſe in das Kühlgefäß leiten.

C, Kühlgefäß.

F, Feuerung auf jeder Seite der Retorten; ihre Conſtruction iſt jener gleich, die in den Oefen zur Fabrikation des gewöhnlichen Leuchtgaſes angebracht iſt. Wir verweiſen alſo in Beziehung auf die Einzelnheiten der Heitzung der ſechs Retorten auf den gewöhnlichen Gasapparat.

V, Gewölbe, in welchem die Wagen unmittelbar unter die Retorten fahren können, was den Transport der Deſtillationsrückſtände erleichtert.

Fig. 3, Aufriß, vom Ende eines Doppelofens zur Schieferölgas-Fabrikation aus geſehen.

Fig. 4, Querdurchſchnitt des Ofens nach XX des Grundriſſes (S. Fig. 4. der folgenden Tafel). Um dieſen Apparat zur Fabrikation des Selligueſchen Gaſes zu verſtehen, iſt auch die Beſichtigung der folgenden Tafel nöthig, daher ſich die Buchſtaben auf beide Tafeln beziehen. Jeder Ofen enthält, wie man auf Tafel 127, Fig. 3 und 4 erſieht, zwei Syſteme, jedes mit drei Retorten; jedes Syſtem iſt in ſeiner Geſammtheit zur Gasbildung beſtimmt.

A und A′, Cylinder, worin die Zerſetzung des Waſſerdampfes vor ſich geht; dieſe beiden Cylinder ſind mit Koaks angefüllt.

A″, Cylinder, worin das Oel zerſetzt wird und das Gas ſich bildet.

B, Röhre, die beide zur Waſſerzerſetzung beſtimmten Cylinder miteinander verbindet; der Dampf iſt alſo gezwungen, die beiden Cylinder A und A′ allmählig zu durchſtreichen.

B′, Röhre, welche den zweiten Cylinder zur Waſſerzerſetzung A′ mit dem Cylinder A″, worin das Oel zerſetzt wird, verbindet; durch dieſe Röhre können alſo die bei der Zerſetzung des Waſſerdampfes entſtandenen Gaſe in den Cylinder A″ gelangen.

C, Röhre, durch welche das fabricirte Gas austritt. Dieſe Röhre iſt nothwendig am unteren Ende des Cylinders A″ angebracht.

D, Röhre, welche das fabricirte Gas in das Kühlgefäß E leitet. In Fig. 1 der folgenden Tafel ſieht man, wie dieſe Röhren an der Vorderſeite des Ofens angebracht ſind.

E, Kühlgefäß, in welchem alle Röhren D ausmünden.

F, Feuerrraum, der ſeitwärts von jedem Syſtem der drei Retorten angebracht iſt. Dieſe drei Retorten ſind ſo aufgeſtellt, daß zwiſchen ihnen kein leerer Raum iſt, weßhalb die Verbrennungsprodukte gezwungen ſind, längs den Wänden der Cylinder durch den leeren Raum v herunterzuſteigen; ſind ſie am unteren Theil angelangt, ſo gelangen ſie durch die Kanäle t, die durch den verengten Durchmeſſer der Cylinder gebildet werden, hierauf erheben ſie ſich, indem ſie wieder die Wände der Cylinder beſtreichen, endlich entweichen ſie durch die Kamine G G, die ſich über dem Ofen zwiſchen den beiden Retortenreihen befinden. Durch dieſe ſinnreiche Einrichtung kann der größte Theil der Wärme von den Verbrennungsprodukten benützt werden.

G, Kamine, durch welche die Verbrennungsprodukte austreten; ſie vereinigen ſich alle in der Trommel H und gehen von da in den gemeinſchaftlichen Kamin I, der ſie in den Central-Schornſtein der Fabrik bringt.

H, Trommel von Eiſenblech, in welche die Kamine G G münden.

I, Gemeinſchaftlicher Kamin, der den Rauch von einem Ofen mit ſechs Cylindern aufnimmt.

a, gußeiſerne Platte, welche die Cylinder mittelſt der an der ihrer unteren Seite angebrachten Halsſtücke b hält.

c, Schrauben, die durch den Druck die untere Oeffnung der Retorten verſchließen.

d, S förmig gebogene Röhre, welche Waſſer zu den Röhren oo bringt, in welchen dasſelbe verdampft, bevor es in den erſten Cylinder A gelangt; dieſe Röhre wird ſelbſt mittelſt eines anderen, von einem Behälter ausgehenden Rohrs geſpeist.

e, S förmig gebogene Röhre, die ſich unmittelbar über dem Cylinder A″ befindet und letzterem das Schieferöl liefert.

f, Gefäß, in welches die Röhre C taucht und welches zur Aufnahme des Oeles beſtimmt iſt, das im Cylinder A″ vielleicht nicht zerſetzt worden iſt.

g, Hahn mit zwei Oeffnungen, durch welchen die Verbindung zwiſchen dem Kühlgefäß und den Retorten aufgehoben und das Gas auch in das Proberohr geleitet werden kann.

h, Röhre zum Probiren des Gaſes; am oberen Theil iſt es mit einem Heber verſehen, durch welchen das Gas austreten kann, ohne daß die äußere Luft hineindringt, wenn das Gas durch die Röhren D geleitet wird.

i, Oeffnungen, die gewöhnlich verſchloſſen ſind und durch welche man nach Bedürfniß das Innere der Röhren D beſichtigen kann.

j, Heber, der den Druck im Kühlgefäße anzeigt und gleichzeitig zum Abfluß der verdichteten flüſſigen Theile dient.

l, Aſchenherd.

m, Schürloch.

n, eiſerne Bänder zur Befeſtigung des Ofens.

o, Cylinder, welche mit erhitzt werden und worin das Waſſer verdampft, bevor es in den erſten Cylinder A kommt.

p, Schichte von ſehr unſchmelzbarem Thon, womit die Cylinder auf der Seite der Feuerung beſchlagen ſind, damit ſie vor der Einwirkung zu ſtarker Hitze geſchützt werden.

v, herunterſteigende Kanäle.

u, aufſteigende Kanäle.

Hundert und ſieben und zwanzigſte Tafel.

Schiefergas-Bereitung. Fig. 1, vordere Anſicht eines der zwei zuſammenhängenden Oefen.

Fig. 2, ſenkrechter Querdurchſchnitt von Fig. 4 der Tafel 126.

Fig. 3, horizontaler Durchſchnitt eines der Oefen nach der Fläche ZZ von Fig. 3 und 4 auf Tafel 126.

Fig. 4, horizontaler Grundriß eines der Oefen.

In dieſen vier Figuren bezeichnen die nämlichen Buchſtaben dieſelben Gegenſtände wie auf der vorhergehenden Tafel.

Hundert und acht und zwanzigſte Tafel.

Gerberei. Fig. 1, Querdurchſchnitt des Kalkäſchers.

Fig. 2, Grundriß des Kalkäſchers.

Bei dieſen zwei Figuren bezeichen die gleichnen Buchſtaben dieſelben Gegenſtände.

a, gut ausgemauerte oder aus dicken Brettern gut gezimmerte Gruben, welche Kalkmilch von fünf verſchiedenen Stärkegraden enthalten. Das Fell muß, bevor es enthaart werden kann, durch dieſe fünf Bäder gehen.

b, Waſchkufen zum Waſchen der Felle, wenn ſie aus dem Kalkäſcher kommen.

c und d, Werkzeuge zum Herausnehmen und Umrühren der Felle im Kalkäſcher; das Detail derſelben ſieht man in Fig. 10, 11 und 13.

r, Boden, auf welchen die in Kalkmilch eingeweichten und gewaſchenen Felle gelegt werden.

Fig. 3, Querdurchſchnitt des Lokales, worin die Häute auf dem Schabebaum enthaart und von den Unreinigkeiten befreit werden.

Fig. 4, Grundriß des Lokals zum Bearbeiten der Häute auf dem Schabebaum.

e, Schabebaum, worauf man die Haut ausbreitet, um ſie mittelſt verſchiedener Meſſer abzupählen und ihre Oberfläche zu reinigen.

f, f, Kufen, worin man die Häute vor, während und nach der Bearbeitung auf dem Schabebaum in reinem Waſſer eingeweicht läßt.

g, g, hölzerne Rinne, um das Waſſer in alle Kufen f, f, ꝛc. zu leiten.

Fig. 5 und 6, Details eines Schabebaums.

Fig. 7, Schabeiſen zum Enthaaren der Haut.

Fig. 8, Steine zum Streichen der Haut.

Fig. 9, Detail einer der Kufen f.

Fig. 10, 11 und 13, Werkzeuge zur Behandlung der Felle im Kalkäſcher.

Fig. 12, Vorrichtung über dem Waſſer, in welche ſich ein Arbeiter zum Waſchen der Häute ſtellt.

Hundert und neun und zwanzigſte Tafel.

Maſchine zum Zerſchneiden der Rinde zur Lohe. Dieſe ununterbrochen gehende Schneidemaſchine erſetzt mit Vortheil die früher angewandten ſchneidenden Stampfen, welche nicht ſo ununterbrochen arbeiteten und ein minder befriedigendes Reſultat gaben; übrigens iſt dieſe Schneidemaſchine, einige Einzelnheiten in der Conſtruction, die wegen großer Feſtigkeit nothwendig ſind, ausgenommen, den in der Landwirthſchaft und in den Papiermühlen gebräuchlichen Stroh- und Lumpen-Schneidemaſchinen ähnlich.

Fig. 1, ſenkrechter Durchſchnitt von Fig. 3.

Fig. 2, Aufriß der Schneidemaſchine.

Fig. 3, Grundriß der Maſchine.

An dieſen drei Figuren ſind die nämlichen Gegenſtände durch gleiche Buchſtaben bezeichnet.

A und A′, Cylinder, durch welche die vorher auf der Tafel a ausgebreiteten Rinden gegen die vier großen, ſich beſtändig drehenden ſtählernen Klingen B, B geſchoben werden.

B, B, ſtählerne Klingen, welche die durch die Cylinder A und A′ fortwährend herbeigeführten Rinden zerhacken; dieſe Meſſer ſind auf zwei parallelen, an der Welle C befindlichen Scheiben ſchneckenförmig angebracht.

C, eiſerne Welle, an welcher die Meſſer B befeſtiget ſind und welche die Bewegung von der Rolle D erhält.

D, Rolle, welche die Rindenmeſſer bewegt.

I, Getriebe an der Welle C, wodurch die Bewegung auf das eingreifende Rad J fortgepflanzt wird.

J, gezahntes Rad, welches die Bewegung vom Getriebe I erhält und ſelbe auf den cannellirten Cylinder A′ fortpflanzt.

E, eingreifendes Rad an der Welle des Cylinders A′, welches die Bewegung dem Cylinder A mittelſt eines zweiten, an der Welle dieſes letzteren befindlichen Rades mittheilt.

F, F, Hebel, die auf der Welle des cannellirten Cylinders A aufliegen und beide cannellirte Cylinder mittelſt des Gewichtes G ſo viel als möglich einander nähern, ohne ſie zu hindern, ſich wieder von einander zu entfernen, wenn der Widerſtand zu ſtark wird.

G, Gewicht am Ende des Hebels F.

H, Leiſten, welche verhindern, daß die Rinden auf die Seiten der cannellirten Cylinder fallen.

K, Hut der cannellirten Cylinder, der gleichzeitig beide Geſtelle der Schneidemaſchine mit einander verbindet.

a, geneigte Tafel, worauf man die zu zerhackenden Rinden ausbreitet.

b, b, ſtählerne Schiene, welche den Meſſern B entgegenwirkt.

Fig. 4, Durchſchnitt durch die Axe der Welle, woran die ſtählernen Klingen B befeſtiget ſind.

Fig. 5, Anſicht vom Ende der Welle mit den Meſſern.

Fig. 6, Kopf des gußeiſernen Geſtelles, welches die cannellirten Cylinder und die Welle mit den Meſſern trägt.

Fig. 7, Details des cannellirten Cylinders A′ (S. Fig. 1, 2 und 3).

Fig. 8, Details des Hutes K.

Fig. 9, Details des Hebels F.

Fig. 10, Details der Leiſten H.

Fig. 11, Schiene b.

Hundert und dreißigſte Tafel.

Deſtillation der Knochen. Fig. 1, Aufriß eines Ofens mit drei Retorten.

Fig. 2, Durchſchnitt des Ofens nach X, X von Fig. 1, 3 und 4.

Fig. 3, horizontaler Durchſchnitt des Ofens nach Y, Y der Fig. 4.

Fig. 4, Durchſchnitt des Ofens nach Z, Z von Fig. 2 und 3.

a, a, Retorten zur Deſtillation; ſie ſind, wie man in Fig. 1 ſieht, mittelſt eines Deckels verſchloſſen, der durch ein durch die an den Retortenrändern angebrachten Henkel gehendes Quereiſen angedrückt wird.

b, b, Feuerraum, in welchem ein Gewölbe die directe Berührung des Feuers mit den Retorten verhindert.

c, c, Kanäle zum Abzug des Rauches aus dem Feuerraum. Er tritt durch die Oeffnungen f hinein, gelangt hierauf in die Kanäle d, begibt ſich in den Kanal e, durch welchen er in den Kamin j geleitet wird.

g, g, Oeffnungen am Ende jeder Retorte; ſie leiten die Deſtillationsprodukte in den Cylinder h, h, wo ſich die am meiſten condenſirbaren Gaſe verdichten. Aus dem Cylinder h begeben ſich die übrigen gaſigen Produkte in die mit kaltem Waſſer umgebenen Condenſationsröhren i, i. — Fig. 5 iſt der Durchſchnitt einer dieſer Condenſationsröhren.

j, Kamine.

k, Ventil zwiſchen der Condenſationsröhre i und dem Cylinder h; es dient zur Unterbrechung der Verbindung, wenn die Operation beendiget iſt.

Hundert und ein und dreißigſte Tafel.

Fabrikation der Ammoniakſalze; Abdampfpfannen. Fig. 1, Vordere Anſicht von zwei Abdampfpfannen.

Fig. 2, Durchſchnitt nach der Linie A, B von Fig. 4 u. 5.

Fig. 3, Grundriß einer der Pfannen.

Fig. 4, Durchſchnitt nach der Linie C, D von Fig. 5.

Fig. 5, Längendurchſchnitt des Ofens und der Pfanne nach E, F von Fig. 2 u. 4.

a, Feuerraum.

b, b, Pfannen.

c, Kanäle, worin die Verbrennungsprodukte circuliren.

Hundert und zwei und dreißigſte Tafel.

Salmiak-Fabrikation. Galeerenofen zur Sublimation.

Fig. 1, Längendurchſchnitt des Galeerenofens nach der Linie A B von Fig. 2, 3, 4 u. 5.

Fig. 2, vordere Anſicht des Ofens nach der Linie C D von Fig. 1.

Fig. 3, Querdurchſchnitt des Ofens nach der Linie E F von Fig. 1. u. 4.

Fig. 4, Grundriß des Ofens.

Fig. 5, Querdurchſchnitt des Ofens nach der Linie G H von Fig. 1.

a, Feuerraum.

b, Kanal, durch welchen die Verbrennungsprodukte, nachdem ſie die Töpfe d, d erhitzt haben, unter die Abdampfpfannen treten.

c, Löcher im Gewölbe, worauf die Töpfe ſtehen; durch dieſelben treten die Verbrennungsprodukte hindurch, ohne daß die Töpfe unmittelbar dem Feuer ausgeſetzt ſind.

d, Töpfe, welche den zu ſublimirenden unreinen Salmiak enthalten. An der oberen Wand des Topfes verdichtet ſich das ſublimirte Salz.

e, e, eiſerne Platte mit Löchern, durch welche die Töpfe gehen.

Fig. 6, Detail der Platte e.

Fig. 7, Detail eines Sublimirtopfes.

Hundert und drei und dreißigſte Tafel.

Fabrikation der Knochenkohle. Mühle zum Zermahlen der Knochenkohle.

Fig. 1, Aufriß der Mühle.

Fig. 2, hintere Anſicht der Mühle.

Fig. 3, Durchſchnitt nach der Linie XX des Grundriſſes Fig. 4.

Fig. 4, Grundriß der Mühle.

Bei dieſen vier Figuren ſind die nämlichen Gegenſtände durch gleiche Buchſtaben bezeichnet.

A, cannellirte Cylinder, zwiſchen welchen die Knochenkohle beliebig grob oder fein gemahlen wird.

B, Cylinder, durch welchen die Kohle den Cylindern A zugeführt wird, nachdem ſie zwiſchen den ſtählernen Schienen h gröblich zerkleinert worden iſt.

C, hölzerner Mühlrumpf, der die zu pulvernde Kohle enthält.

D, geneigte Fläche auf welcher das gemahlene Beinſchwarz herunterfällt; in den meiſten Fabriken iſt die Mühle ſo aufgeſtellt, daß die gemahlene Kohle auf der geneigten Fläche D unmittelbar in den Mühlbeutel gelangt, in welchem die gekörnte Kohle vom feinen Pulver getrennt werden ſoll.

P, Rolle, durch welche die Mühle bewegt wird.

E, Schwungrad am Wellbaum eines der Cylinder A; daſſelbe dient zur Regulirung des Ganges der Mühle.

F, hölzernes Geſtell, wodurch das ganze Syſtem zuſammengehalten wird.

a, a Getriebe am Wellbaum der Rolle P und eines der Cylinder A; es wird dadurch die Bewegung einem größeren eingreifenden Rade, b, mitgetheilt, welches am Wellbaum des anderen cannellirten Cylinders ſich befindet; aus der Verſchiedenheit des Durchmeſſers dieſer beiden

Räder a und b ergibt ſich nothwendig eine Verſchiedenheit in der Geſchwindigkeit des Umlaufes der beiden cannellirten Cylinder A. Dieſe Ungleichheit iſt zum Zermahlen nothwendig.

b, b, eingreifendes Rad, welches die Bewegung auf den Wellbaum m und folglich auf einen der Cylinder A, das Getriebe c und das Schwungrad E fortpflanzt.

c, Getriebe am Wellbaum m; es greift in das Rad d ein, welches an der Axe des Cylinders B ſich befindet.

d, gezahntes Rad, welches die Bewegung auf den Cylinder B fortpflanzt.

e, Rappell-Schraube, deren Ende am Träger des Wellbaumes m (S. Fig. 5.) befeſtiget iſt und die Entfernung der beiden Cylinder A zu reguliren geſtattet.

f, Rappell-Schraube zur Regulirung der Entfernung zwiſchen dem beweglichen Flügel g und dem Cylinder B.

g, beweglicher Flügel des Mühlrumpfes, welcher an ſeinem Ende eine ſtählerne Schiene hat, woran die zum erſten Zermahlen der Knochen nöthige Kraft ausgeübt wird.

h, h, ſtählerne Schienen.

i, Träger des Cylinders B.

j, hölzerne Widerlagen zum Halten der Wände l.

l, Breter, welche die beiden Seiten des Mühlkaſtens bilden.

m und n, Wellbäume der cannellirten Cylinder A.

o, Wellbaum des Cylinders B.

Fig. 5, Details eines der Träger des Cylinders B und der cannellirten Cylinder A.

Fig. 6, Detail des Schwungrades und der Fortpflanzung der Bewegung auf den Cylinder B.

Hundert und vier und dreißigſte Tafel.

Wiederbelebung der Knochenkohle. Fig. 1, Aufriß von der Seite des Ofens.

Fig. 2, Längendurchſchnitt nach der Linie E, F von Fig. 4 und 5.

Fig. 3, vordere Anſicht des Ofens.

Fig. 4, horizontaler Durchſchnitt des Ofens nach der Linie C, D von Fig. 1, 2, 3 und 6.

Fig. 5, horizontaler Durchſchnitt des Ofens nach der Linie A, B von Fig. 2, 3 und 6.

Fig. 6, Querdurchſchnitt des Ofens nach der Linie G, H von Fig. 1, 2 u. 5.

Bei dieſen ſechs Figuren ſind die gleichen Gegenſtände durch die nämlichen Buchſtaben bezeichnet.

a, Aſchenherd.

b, Feuerraum.

s, s, Ofen zur Wiederbelebung, auf deſſen Boden die Kohle kommt.

f, Kanal, in welchem die Verbrennungsprodukte aus dem Feuerraume b auf den Boden s geleitet werden.

h, h, Kanäle, in welche der Rauch tritt, nachdem er durch den Ofen f gelangt iſt; dieſe ſenkrechten Kanäle ſtehen in Verbindung mit den zwei unteren Gallerien l, l, welche unter dem Boden s ſich befinden und in welche der Rauch beim Austritt aus dem Ofen gelangt; der Rauch geht nach der Länge des Bodens und unter demſelben hindurch, tritt am Ende dieſer Gallerieen mittelſt der beiden ſenkrechten Kanäle g, g in den Kanal k und begibt ſich von da aus in den Kamin c.

é, é, Oeffnungen, die während der Operation verſchloſſen bleiben und zur Reinigung der Kanäle e gehören.

p, Thüre, durch welche man die wiederzubelebende thieriſche Kohle in den Ofen bringt und wieder herausnimmt.

i, eiſerne Platte, deren Gewicht der leichteren Beweglichkeit wegen durch ein Gegengewicht gehalten wird; ſie dient zur Verſchließung der Oeffnung p und iſt zur Beſichtigung der Operation mit einer Oeffnung verſehen.

d, hölzernes Geſtell zur Befeſtigung des Ofens.

g. 2.
t

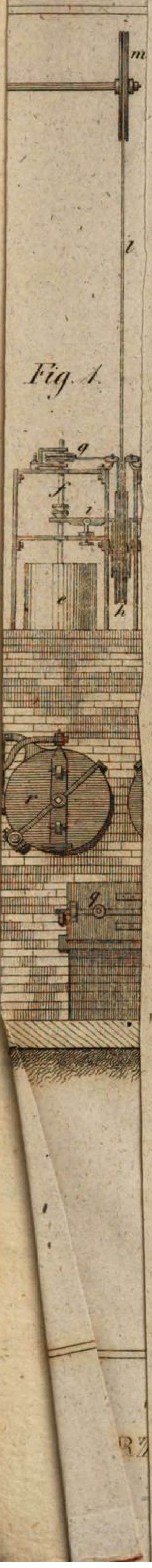
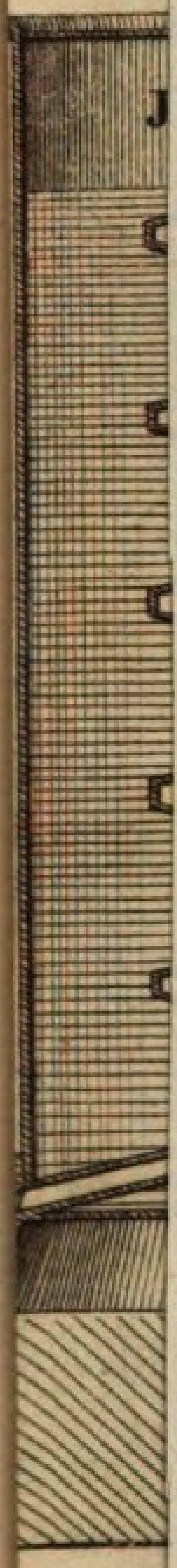
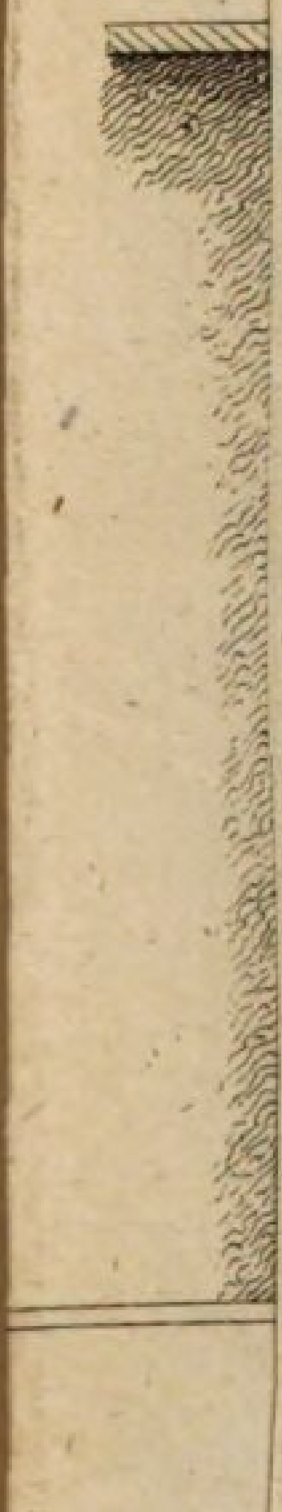


Fig. 1.



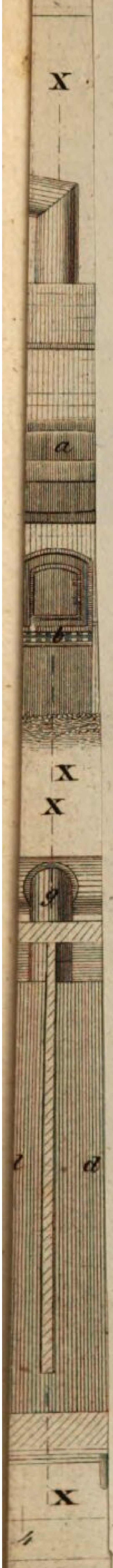
Maſssta



S.C

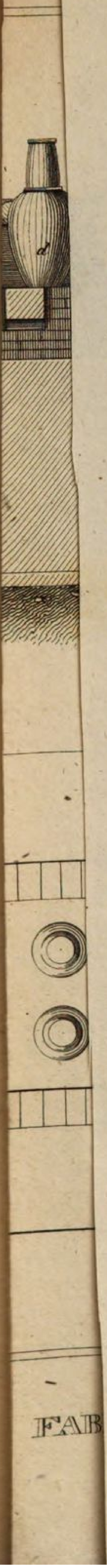
E
o
a
C

110.


X
a
b
X
X
g
d
X
h

/1.

F


d
FAB

FABR

DEK

STAATL.BIBLIOTHEK
REGENSBURG

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Dumas, Jean-Baptiste André,

Handbuch der angewandten Chemie Für techn. Chemiker, Künstler, Fabrikanten u. Gewerbetreibende überhaupt. Aus d. Franz. übers

Bd.: 7. (1846). - X, 923 S.

Nürnberg 1846

Regensburg, Staatliche Bibliothek -- 999/Philos.5017(7
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11112164-2